Über die Additionsfähigkeit einseitig positivierter Aethylene für Quecksilbersalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Vorgelegt

von

Stefan Kraemer

aus Bitburg / Eifel.

Bonn 1938

Anton Brand, Bonn.

Referent: Prof. Dr. Robert Wizinger
Korreferent: Prof. Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer.

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner lieben Mutter.

Meinem lieben Vater.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, für seine wertvollen Anregungen und seine immerwährende Hilfsbereitschaft meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil

Einfach gebaute aliphatische Aethylene addieren beanntlich Halogene, Halogenwasserstoff und Säuren unter Bildung nichtionoider Verbindungen von Estercharakter, z. B.

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br,$$
$$\text{oder: } H_2C{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_2Br{-}CH_3.$$

Diese Verbindungen sind sehr beständig gegen chemische Agentien: erst mit alkoholischem Kali oder anderen stark wirksamen säureabspaltenden Mitteln wird Säure abgespalten zu den ursprünglichen Aethylenen, bzw. bei der Addition von Halogen zu substituierten Aethylenen.

Wird aber das α-C-Atom positiviert, so ändert sich das Verhalten gegen Halogenwasserstoff und Säuren grundlegend. Diese „Positivierung" kann verursacht werden durch amphotere Auxochrome, d. h. durch Aryle oder durch Vinylgruppen, durch positivierende Auxochrome wie CH_3O-, HO-, H_2N-, R_2N-, RS-, -RSe- usf. und schließlich auch durch Kombinationen von positivierenden Auxochromen mit amphoteren, z. B. CH_3O-C_6H_4-, $(CH_3)_2N$-C_6H_4- usf.[1]). Solche einseitig positivierte Aethylene bilden mit Halogenwasserstoff und Säuren salzartige, ionisierte Additionsprodukte von der allgemeinen Formel:

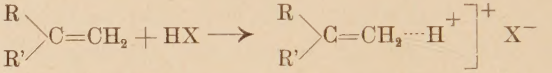
$$\left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}{-}CH_3\right]^{+} X^{-} \qquad (I)$$

Es entstehen Methylcarbeniumsalze. Das Proton der Säure wird nicht ionoid vom β-C-Atom gebunden. Das Säureanion wird nicht vom α-C-Atom angelagert, es bleibt vielmehr ionoid erhalten, d. h. es kann in entsprechenden Medien abdissoziieren und ist lediglich

[1]) Wizinger, Z. ang. Chem. 1926, 564. Habilitationsschrift, Bonn 1927. P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. 461, 132 (1928—29). R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933.

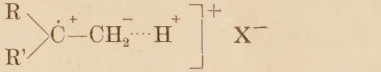
dem α-C-Atom zuzuordnen. Je stärker das α-C-Atom positiviert ist, um so leichter findet Methylcarbeniumsalzbildung statt und um so beständiger und tieferfarbig [2]) sind die Salze.

Zunächst könnte man daran denken, die Additionsprodukte folgendermaßen zu formulieren:



(II)

So würde die Bildungsweise klar und anschaulich zum Ausdruck gebracht. Doch die Tatsache, daß z. B. die durch Kombinationen von positivierenden Auxochromen und amphoteren Auxochromen positivierten Aethylene etwa die gleiche Farbintensität haben wie die ensprechenden Triphenylmethanfarbstoffe, läßt den Schluß zu, daß der Chromophor in beiden Verbindungstypen der gleiche sein muß: ein koordinativ ungesättigtes, positiv ionoides C-Atom. Die Formel (II) wäre daher zu präzisieren in:



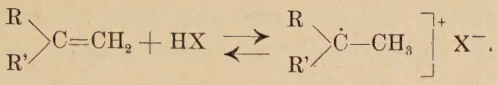
(III)

Die Methylcarbeniumsalzformel (I) ist aber lediglich eine vereinfachte Schreibweise dieser Formel (III).

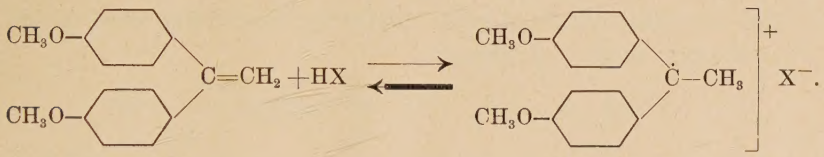
Durch die Methylcarbeniumsalzformel soll also — darauf sei besonders hingewiesen — nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß das Kation n u r am α-C-Atom eine positive Ladung trägt, sondern daß das α-C-Atom positiv induziert und koordinativ ungesättigt ist, wodurch das optische und chemische Verhalten ausschlaggebend beeinflußt wird.

Je stärker das α-C-Atom eines Aethylens positiviert ist, um so leichter und quantitativer findet Methylcarbeniumsalzbildung statt und um so beständiger sind die Salze. Umgekehrt werden die Methylcarbeniumsalze um so leichter durch Wasser, Alkohol etc. hydrolysiert, je schwächer positiviert das Aethylen ist und je schwächer die entsprechende Säure ist. Läßt man die Rolle des Mediums unberücksichtigt, so kann man diese Beziehungen durch folgendes Gleichgewicht ausdrücken:

2) Das gilt nur bei Vergleichen analog gebauter Substanzen.

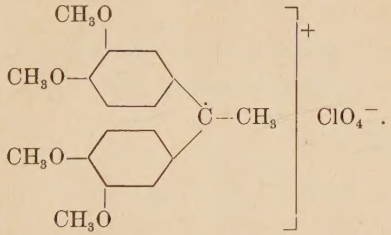


Beim schwach positivierten Dianisylaethylen ist das Methylcarbeniumsalz nur bei großem Säureüberschuß in größerer Menge vorhanden, in reiner Form wurde es noch nicht isoliert. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser zerfällt es sofort weitgehend in die Komponenten. Der Schwerpunkt des Gleichgewichts liegt noch weitgehend auf der Seite des Aethylens:



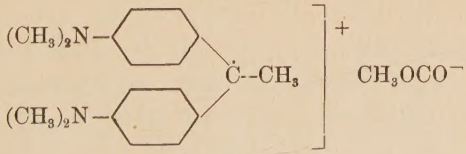
intensiv orange

Beim stärker positivierten Diveratrylaethylen ließ sich das Perchlorat fassen:



Die Lösungsfarbe ist intensiv violettrot. In Alkohol hydrolysiert es sofort, in Eisessig nach kurzer Zeit. [3])

Das stärker positivierte Tetramethyldiaminodiphenylaethylen löst sich schon in Eisessig mit der typischen blauen Farbe des Methylcarbeniumsalzes:

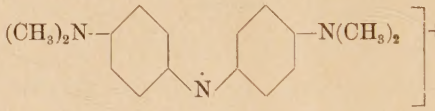


3) P. Dreyfuß, Dissertation Bonn 1933.

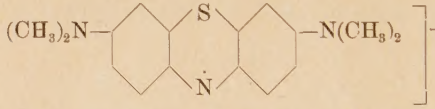
Die Farbsalzbildung ist noch nicht quantitativ; durch Zusatz von Wasser wird die Säure wieder quantitativ abgespalten.

Es ist bekannt, daß bei den Azenium- und Carbeniumsalzen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe ein Ringschluß durch -O-, -S- und -NR- in Orthostellung zum Zentralatom eine wesentlich stärkere Positivierung bewirkt.[4]) Das Bindschedler'sche Grün (A) wird durch Alkali rasch hydrolysiert und zersetzt; die entsprechenden Farbstoffe mit Ringschluß durch -S- (Methylenblau) (B), -O- (Capriblau) und -NR- (vom Typ des Toluylenrot und Safranin) liefern mit Silberhydroxyd schon tieffarbige beständige Hydroxyde, also richtige, ionisierte Farbbasen.

A)

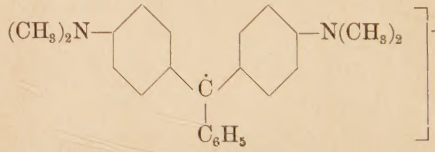


B)

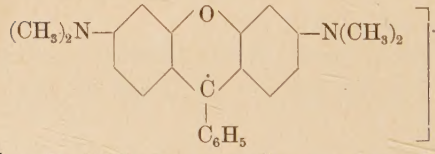


Die gleiche Basizitätssteigerung ist zu beobachten beim Übergang vom Malachitgrün (C) zum Rosamin (D):

C)



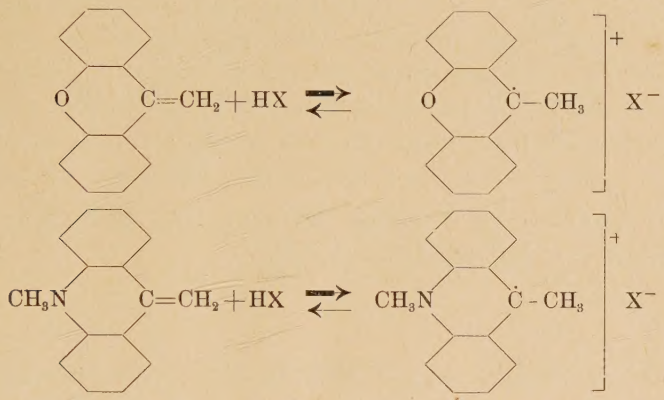
D)



Die gleiche Positivierungszunahme zeigt sich im N-Methyl-methylen-dihydroarcridin und im Methylxanthen gegenüber der Grundsubstanz ohne Ringschluß, dem asymmetrischen Diphenyl-aethylen. Auf Grund dieser wesentlich stärkeren Positivierung ver-

4) R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933.

mag das β-C-Atom die Protonen wesentlich stärker und fester zu binden als das β-C-Atom des Diphenylaethylens. Der Schwerpunkt des Gleichgewichts:



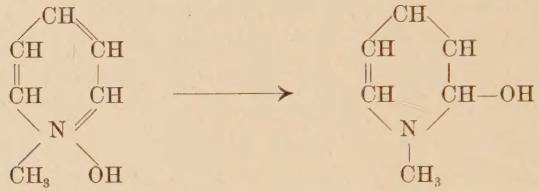
liegt jetzt schon weitgehend auf der Seite des Methylcarbeniumsalzes. Diese Methylcarbeniumsalze sind schon sehr beständig und leicht in fester Form darstellbar.

Unmittelbar am Zentralatom wirkt das Auxochrom noch wesentlich stärker positivierend als in Orthostellung. Das Gleiche gilt für den Ringschluß mit -O-, -S-, -Se-, -NR- unmittelbar am Zentralatom, wie es beispielsweise der Fall ist in den am Stickstoff alkylierten oder arylierten Pyridinen und Chinolinen, die als Divinylen- bzw. Phenylvinylencarbeniumsalze mit Ringschluß durch -NR- aufzufassen sind: [5])

Hier ist die Positivierung so stark, daß auf Zusatz von Silberhydro-

5) Siehe hierzu: R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Bonn 1933, S. XIV—XVI. O. Riester, Dissertation, Bonn 1936.

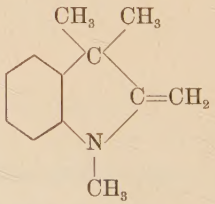
xyd das ionisierte Hydroxyd entsteht, das erst allmählich in die nichtionisierte Form übergeht. Bisher wurde diese Reaktion als Umlagerung einer Ammoniumbase in ein Carbinol gedeutet:



Die Aethylene der Pyridine und Chinaldine sind schon derart stark positiviert, daß das Gleichgewicht:

schon fast quantitativ auf der Seite des Methylcarbeniumsalzes liegt. Die Salze, auch der schwachen Säuren, sind durchaus hydrolysenbeständig und es bedarf der Anwendung von Alkali um die Aethylene überhaupt zu erhalten.

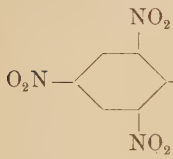
Stark positivierte, d. h. stark additionsfähige Aethylene finden sich ferner in der Reihe der Pyryliumsalze (Ringschluß durch -O-) und unter den Abkömmlingen des Oxazols und Thiazols. Davon hat das 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin, die sogenannte Fischer'sche Methylenbase oder kurz Fischer-Base technische Bedeutung erlangt:



Aus dieser kurzen, mehr schematischen Zusammenstellung geht folgende Regel klar hervor:

Je stärker in einem Aethylen das α-C-Atom positiviert wird, um so stärker wird das Bindungsvermögen des β-C-Atoms für Protonen. Die Protonenaffinität steigt, das Aethylen erhält mehr und mehr den Charakter einer Ansolvobase.

Ganz entsprechend wie die Addition von HX (d. h. HBr, $HClO_4$ etc.) vollzieht sich die Anlagerung von Halogen, oder ganz allgemein von A-X. A bedeutet allgemein ein Atom bzw. eine Gruppe, die sich nichtionoid an Kohlenstoff addieren kann, so z. B. Cl-, Br-, J-, O_2N-, ON-, CH_3-, R-CO-,



, $C_6H_5-N=N$, u. a. m., schließlich auch ein zur Komplexsalzbildung befähigtes Metallatom. X bedeutet allgemein ein Atom oder eine Gruppe, die ein negatives Ion zu bilden vermag, also: Cl-, Br-, J-, $-SO_4H$, $-NO_3$, $-C(NO_2)_3$, $-ClO_4$, und schließlich auch Komplexe wie $SnBr_6$, Br_3 u. a. m. Diese Darlegungen haben sich von R. Wizinger und Mitarbeitern beweisen lassen für: Cl-Cl, Br-Br, J-J, O_2N-ONO_2, O_2N-$C(NO_2)_3$- ON-Cl, CH_3-J, R-CO-Cl, Pikrylchlorid, Diazoniumsalze, bestimmte Metallhalogenide u. a. m. Die Addition geht folgendermaßen vor sich:

Es entstehen wiederum Methylcarbeniumsalze, aber jetzt mit einem Substituenten in der Methylgruppe. Genau wie bei den einfachen Methylcarbeniumsalzen sind auch hier die Salze der schwach positivierten Aethylene nur in Gegenwart überschüssiger Säure beständig. Fehlt dieser Überschuß, so tritt dem Gleichgewicht entsprechend mehr oder weniger quantitativer Zerfall in Aethylen und HX ein:

Das Zerfallsprodukt ist aber nicht mehr das ursprüngliche Aethylen, sondern ein Substitutionsprodukt. Es hat unter selbsttätiger Säure-

abspaltung Substitution stattgefunden. Diese Aethylene haben somit völlig aromatischen Charakter, wie etwa Benzol. Dieser Reaktionsverlauf wurde bis jetzt einwandfrei nachgewiesen für die Halogenisierung [6]), die Nitrierung [7]), die Nitrosierung [8]), die Friedel-Crafts'-sche Reaktion [9]), die Kupplung mit Diazoniumsalzen [10]), die Sulfonierung [11]), die Addition von Bromcyan und Jodcyan [12]), und die Addition von Arsen-, Schwefel- und Zinnhalogeniden. [13])

Der Zweck der im Vorliegenden beschriebenen Arbeit war es, zu untersuchen, ob sich diese Additions- und Substitutionsfähigkeit weiter verallgemeinern läßt für die Addition von Quecksilbersalzen, speziell von Quecksilberhalogeniden.

Damit sich A-X anlagern kann, muß, wie schon ausgeführt, wurde, X befähigt sein, in ein negatives Ion überzugehen und A irgendeine Neigung haben, sich mit dem Kohlenstoff nichtionoid zu verbinden. Bei den Anionen der Quecksilbersalze dürften in diesem Sinne keine Zweifel bestehen; vom Quecksilber sind hinreichend Verbindungen mit einer C-Hg-X bzw. C-Hg-C-bindung bekannt, von denen einige Körperklassen erwähnt seien. [14])

Alkylquecksilbersalze können z. T. dadurch erhalten werden, daß man Alkylhalogenide mit metallischem Quecksilber reagieren läßt:

$$Hg + JC_2H_5 = C_2H_5HgJ,$$

---

6) P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. 461, 132 (1928—29). R. Wizinger, Habilitationsschrift, Bonn 1927.

7) J. Bulich, Dissertation, Bonn 1933.

8) K. Messner, Dissertation, Bonn 1936.

9) L. M. Coenen, Dissertation, Bonn 1936.

10) B. Cyriax, Dissertation, Bonn 1936.

11) H. Günther, Dissertation, Bonn 1938.

12) K. Dickhaus, Dissertation, Bonn 1938.

13) H. Debrüs, Dissertation, Bonn 1938.

14) K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorg. Chem. 1931, 687 ff. Frank C. Whitmore, Organic Compounds of Mercury, New York 1921. Julius Schmitt, Organometallverbindungen, Stuttgart. Besonders: Houben-Weyl, Methoden der org. Chem. (2) 4, 755—759. Weitere Quellenangaben in den angeführten Werken.

doch geht der Umsatz nur außerordentlich träge. Besser geht man von den Alkylmagnesiumhalogeniden aus und setzt dieselben mit Mercurihalogeniden um:

$$R—MgBr + HgBr_2 \longrightarrow R—HgBr + MgBr_2.$$

Mit Hilfe der Grignard'schen Verbindungen lassen sich auch mühelos die Dialkylquecksilberverbindungen darstellen.

$$2\ R—MgBr + HgBr_2 \longrightarrow R—Hg—R + 2\ MgBr_2,$$

eine Reaktion, die sehr allgemeiner Anwendung fähig ist.

Nach K. A. Hofmann [15]) reagieren Mercurisalze direkt mit organischer Verbindungen mannigfacher Art nach dem Schema:

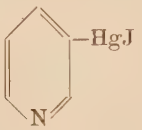
$$R—H + HgX_2 \longrightarrow R—Hg—X + XH,$$

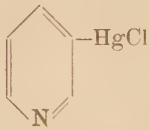
unter Bildung von Organoquecksilbersalzen. Diese direkte Einführung von Quecksilber in organische Verbindungen, von K. A. Hofmann und J. Sand [16]) in der aliphatischen und dann von O. Dimroth [17]) in der aromatischen Reihe aufgefunden, ist so allgemeiner Anwendung fähig, daß man in Analogie zum Nitrieren, Sulfonieren, Bromieren organischer Verbindungen vom „Mercurieren" spricht. Diese Mercurierung ist nicht nur auf den Eintritt eines Hg-Atoms in das Molekül beschränkt. Wenn man sich aber etwas eingehender mit den in der Literatur beschriebenen Quecksilberverbindungen beschäftigt, kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß diese Verbindungen noch weitgehender Überprüfung bedürfen, da häufig die angegebenen Konstitutionsformeln mit den Eigenschaften der Stoffe schwer in Einklang zu bringen sind, und vielfach auch Gemische oder unreine Substanzen vorgelegen haben dürften. Dreher und Otto [18]), später auch O. Dimroth [19]) erhielten Phenylquecksilberacetat durch Behandeln von Benzol mit Mercuriacetat unter Druck bei 120° C. Nach einem Patent der I. G. Farbenindstrie, D.R.P. 548 902, kann man die Darstellung ohne Druck vollziehen, wenn man hochsiedende Lösungsmittel anwendet,

15) K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorg. Chem. 1931, S. 687.
16) K. A. Hofmann und J. Sand, Ber. 33, 1340 (1900).
17) O. Dimroth, Ber. 31, 2154 (1898).
18) Dreher und Otto, Ann. 154, 117.
19) O. Dimroth, Ber. 31, 2154 (1898).

die wie z. B. Nitrobenzol, mit Benzol ein azeotropisches Gemisch bilden. Nach diesem Patent konnte Phenylquecksilberacetat auch erhalten werden, nicht aber nach dem Zusatzpatent D.R.P. 553 280 und dem englischen Patent E. P. 325 846, nach denen Eisessig als Lösungsmittel angewandt wird.

In einzelnen Fällen hat sich auch schon gezeigt, daß, hauptsächlich von den aliphatischen Verbindungen ganze Verbindungsklassen nicht mehr haltbar sind. [20]) Auch bei den aromatischen Stoffen dürfte die Reihe der Mercurierungsprodukte bei näherer Prüfung noch manche Lichtung erfahren. So sind z. B. die Pyridinquecksilberhalogenide:





neuerdings als Gemische erkannt worden. [21]) Diese Mercurierungsprodukte sind oft amorphe, in anorganischen und organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen, vielfach ohne Schmelzpunkt und ohne genau definierbaren Sublimationspunkt, so daß eine Charakterisierung sehr schwer und ein Irrtum in der Erkennung der Substanz sehr leicht möglich ist. Außerdem bilden Quecksilbersalze mit stickstoffhaltigen Verbindungen Molekülverbindungen, so mit Pyridin, Anilin, Chinolin u. a. m. [22]), von denen manche in der Literatur als Substitutionsverbindungen gelten. [23]) [24])

Hinzu kommt, daß das Quecksilber in organischen Verbindungen keineswegs leicht und sehr genau bestimmbar ist und der Quecksilbergehalt auch bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung hinderlich

20) Aethenquecksilbersalze u. ä., W. Manchot, Ann. 420, Seite 170 bis 190 (1919).

21) N. P. Mc. Cleland und R. H. Wilson, Journ. Chem. Soc. 1932, 1263; C. 1932 II, 541.

22) Hier sei verwiesen auf Gmelin Kraut V. II.

23) L. Pesci, Gazz. Chim. Ital. (1892). 1. 373; 2. 32, und später; ins Deutsche übertragen von A. Miolati, Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 208 bis 233 (1897).

ist. Die Kohlenstoffwerte werden in der Regel zu hoch. Halogen kann nicht im Soda-Pottasche-Aufschluß bestimmt werden, da es bei der Temperatur der Schmelze mit dem Quecksilber wegsublimiert. Am bequemsten und schnellsten läßt sich das Quecksilber nach der von O. Frhr. v. Lupin und H. Brückner[25]) angegebenen Methode bestimmen: Die Substanz wird mit rauchender Schwefelsäure (10—15% SO_3) überschichtet und allmählich Perhydrol zugegeben. In der Kälte oder bei geringem Erwärmen ist die Reaktion in 3—5 Minuten beendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Überschuß von Perhydrol zweckmäßig mit einer Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Das Quecksilber kann ohne weiteres mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, ohne daß Schwefelabscheidung stattfindet. Nach dem Auswaschen im Goochtiegel mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether ist der Niederschlag nach 20 Minuten Trocknen bei 105° C konstant.

Wegen des großen Umrechnungsfaktors kann nach dieser Methode keine allzugroße Genauigkeit erzielt werden. Wünscht man genauere Werte, so bedient man sich am besten der folgenden Methode[26]):

Man versetzt die ammoniakalische oder neutrale Quecksilbersalzlösung, die weder oxydierend noch reduzierend wirken darf, mit Kaliumjodid im Überschuß und fügt eine kochende Lösung von Kupra-en-nitrat[27]) hinzu. Nach dem Erkalten scheiden sich schöne, tafelförmige, dunkelblauviolett gefärbte Kristalle ab, die mit einer wässrigen Waschflüssigkeit (0,1% KJ und 0,1% Kupra-en-nitrat) und nachher mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden. Nach 5- bis 10-minütigem Trocknen im Vakuumexsikkator wägt man als (HgJ_4) $(Cu\,en_2)$ $F = 0{,}2249$; $\log F = 0{,}35195\text{-}1$ (statt wie irrtümlich in der Literatur angegeben: 0,30195-1).

---

24) Gmelin Kraut, V, II, 2. Hälfte.

25) Z. f. anal. Chem. 106, Seite 214 (1936).

26) Z. f. anal. Chem. 77, Seite 336 (1929).

27) Z. f. anal. Chem. 77, Seite 338 (1929); Z. f. anorg. Chem. 50, Seite 18 (1906).

Bei der Darstellung von thiophenfreiem Benzol wird das thiophenhaltige Benzol bekanntlich mit Quecksilberverbindungen behandelt, die das Thiophen schon unter gelinden Bedingungen mercurieren und so niederschlagen. Ferner haben die Mercurierungsprodukte technische Bedeutung erlangt in der Verwendung als Desinfektionsmittel, speziell als Saatgutbeizen, doch sind in den entsprechenden Patenten meist nur die Darstellung, nicht aber Konstitution und Eigenschaften beschrieben. Man begnügt sich meist damit, die Reaktionsmassen einzudampfen und den Rückstand ungereinigt zu verwenden.

Früher dienten quecksilberorganische Verbindungen zu mancherlei Synthesen, da sie ähnlich wie Zinkalkyle und Alkylmagnesiumsalze, wenn auch weniger energisch, wirken, z. B.

$$2\,AsCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = C_2H_5AsCl_2 + HgCl_2$$ [28]).

Heute sind diese jedoch von den Alkylmagnesiumsalzen vollständig verdrängt worden.

Damit sollte nur gezeigt werden, daß Quecksilber-Kohlenstoffverbindungen in großer Zahl bekannt sind [29]) und daß die Addition von Quecksilbersalzen an die einseitig positivierten Aethylene, bzw. die Substitution durch Quecksilber am β-C-Atom grundsätzlich durchaus möglich erscheint.

Auf Grund der im Anfang dargelegten Ausführungen müßte Quecksilber mit den einseitig positivierten Aethylenen also nach folgendem Schema reagieren:

Diese Methylcarbeniumsalze könnten entweder von selbst oder unter der Wirkung säureabspaltender Mittel in Substitutionsprodukte übergehen:

28) Karrer, Lehrbuch der org. Chem. (3) 1933, Seite 150.

29) Hier sei nochmals auf die ausführliche Zusammenstellung im Houben-Weyl verwiesen.

Es wurde begonnen mit dem α,α-Diphenylaethylen. Das Diphenylaethylen erwies sich aber noch als zu schwach positiviert. Unter den verschiedensten Bedingungen war keine Reaktion zu erzwingen. An Quecksilbersalzen wurden verwandt: Mercurichlorid, Mercuribromid, Mercurijodid, Mercuriacetat, Mecurinitrat, Mercurisulfat, Mercuricyanid und Mercurioxyd. Als Lösungsmittel, bzw. Reaktionsmedien dienten: Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol, Nitromethan, Aether u. a. m. Es wurde meist ein Lösungsmittel angewandt, in dem mindestens eine Komponente löslich war und 1 bis 8 Stunden auf der Siedetemperatur des Lösungsmittels gehalten. Abgesehen von Zersetzungserscheinungen einiger Quecksilbersalze in organischen Lösungsmitteln trat wie schon erwähnt, in keinem Fall Reaktion ein. Wurden die Ausgangsmaterialien unverdünnt und ohne Lösungsmittel bei höheren Temperaturen reagieren gelassen, so trat je nach der Höhe der Temperatur entweder Verkohlung ein, oder die Ausgangsmaterialien wurden wiedererhalten.

Beim α,α-Dianisylaethylen lagen die Verhältnisse ganz ähnlich; eine Reaktion wurde auch hier nicht beobachtet. Die Versuche gestalteten sich etwas einfacher, da das Dianisylaethylen — im Gegensatz zu dem Diphenylaethylen — gut kristallisiert und durch den Mischschmelzpunkt leicht charakterisierbar ist (Beim Diphenylaethylen mußte zur Charakterisierung jeweils eine Vakuumdestillation gemacht, oder das Aethylen als Diphenylvinylbromid charakterisiert werden.)

Lösungen von Mercurichlorid und Mercuribromid mit Dimethylaminodiphenylaethylen in Aether waren auch nach monatelangem Stehen noch unverändert. Bringt man einige Tropfen dieser Lösung auf eine Tonplatte, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers orangefarbene Flecken, die beim Befeuchten mit Aether sofort verschwinden um beim Verdunsten wieder zu erscheinen. Es gelang nicht, den Körper durch Verdampfen des Aethers, sei es bei Normaldruck oder im Vakuum zu erhalten. Es hinterblieb lediglich ein orangefarbener Teer, der sich beim Stehen an der Luft, schneller noch auf Zusatz von Wasser schmutzig-grün färbte. Ähnlich war das Verhalten in anderen Lösungsmitteln, besonders in Aceton und in

verschiedenen Lösungskombinationen wie Alkohol-Aether, Aether-Benzol, Aceton-Aether u. a. m. Beide Komponenten trocken im Mörser verrieben ergaben ein orangefarbens Reaktiosprodukt, dessen Farbenintensität noch dadurch gesteigert werden konnte, daß es mit wenig Aether unter Rückfluß gekocht wurde.

Das Produkt ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Leicht löslich ist es in Aether, Aceton, Alkohol, Tetrachloraethan, Trichloraethylen, Nitromethan, Acetonitril etc., sehr leicht löslich in Anilin und besonders in Pyridin, unlöslich in Benzol und Benzolhomologen. Es ist nicht gelungen, das Produkt umzukristallisieren. In den meisten Lösungsmitteln trat Zersetzung ein unter Schmutziggrünfärbung der Lösung, ohne daß etwas isoliert werden konnte. Aus sehr wenig Pyridin kamen im Laufe von einigen Wochen über conc. Schwefelsäure nadelförmige Kristalle raus, die sich aber als Additionsverbindung von Quecksilberchlorid an Pyridin erwiesen. [30]) Bei Mercuribromid resultierte das entsprechende Bromid [31]).

In der aetherischen Lösung scheinen die Komponenten also frei nebeneinander zu bestehen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels dürfte sich die Additionsverbindung (B) gebildet haben:

$$\underset{R'}{\overset{R}{>}}C{=}CH_2 + HgX_2 \rightleftarrows \left[\underset{R'}{\overset{R}{>}}\dot{C}-CH_2HgX\right]^{+} X^{-}$$

(A) (B)

Doch liegt das Gleichgewicht noch sehr auf der Seite der Komponenten. Daß die Verbindung der Formel (B) nicht zu isolieren war, kann auf die Unbeständigkeit, bzw. Hydrolysenunechtheit zurückzuführen sein, da an der Luft, schneller noch auf Zusatz von Wasser Zersetzung eintritt.

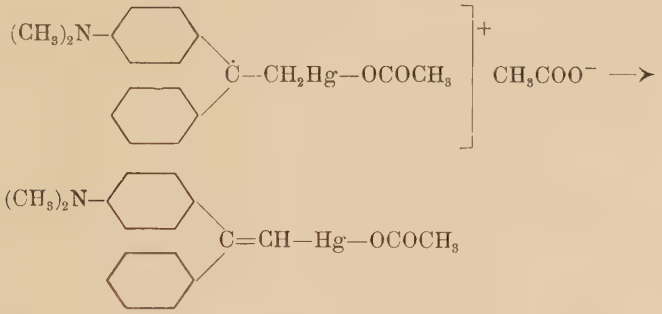
Wurde die pyridinische Lösung der Substanz längere Zeit am Rückflußkühler zur Siedetemperatur erhitzt, so erfolgte Reduktion des Mercurisalzes zu metallischem Quecksilber; ein Oxydationsprodukt konnte nicht gefaßt werden.

Mercurijodid, oxyd, -cyanid, -nitrat- und -sulfat werden von

30) Gmelin Kraut, V. II, 2. Hälfte 920.
31) Gmelin Kraut, V. II, 2. Hälfte 949.

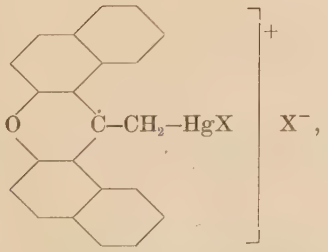
Dimethylaminodiphenylaethylen nicht addiert.

Mit Mercuriacetat bildet sich erst das orangefarbene Additionsprodukt, das aber spontan in das Säureabspaltungsprodukt übergeht:



Farblose, lange Kriställchen vom Schmelzpunkt 168° C. In Säuren ist die Substanz löslich (Salzbildung am Stickstoff), doch tritt gleichzeitig Abspaltung von Mercurisalz ein; mit Ammoniak wird aus der sauren Lösung Dimethylaminodiphenylaethylen wiedererhalten. In conc. Schwefelsäure bleibt die quecksilberhaltige Komponente ungelöst und die Lösung zeigt die Halochromie des freien Aethylens.

Beim Methylendinaphtoxanthen (Knipp'schen Aethylen) ließen sich das Bromid und das Chlorid von der Zusammensetzung 1 $C_{22}H_{14}O$: 3 HgX_2 fassen. Nach der Farbvertiefung und -intensivierung zu schließen muß ein ionoides Additionsprodukt vorliegen. Zunächst wird sich ein Molekül HgX_2 nichtionoid-ionoid an die Doppelbindung angelagert haben unter Bildung eines ionoiden Zwischenprodukts:



während die beiden anderen Moleküle HgX_2 mit dem abdissoziierten Chlor- oder Bromion ein komplexes Anion $[Hg_2Cl_5]^-$ bzw. $[Hg_2Br_5]^-$ gebildet haben dürften, genau wie in den schon längst bekannten Halogenosalzen Me $[Hg_2Cl_5]$ [32]).

Ich hatte festgestellt, daß sich das Methylendinaphtoxanthen in benzolischer Lösung an der Luft außerordentlich leicht zu Dinaphtoxanthon und Formaldehyd, bzw. Ameisensäure aufoxydiert. Diese Autoxydation des Aethylens ist sogar die beste Darstellungsmethode für das bisher schwer zugängliche Dinaphtoxanthon. (Näheres siehe im experimentellen Teil.) Es lag daher der Verdacht nahe, daß wir es hier mit Komplexverbindungen des Dinaphtoxanthons zu tun haben könnten. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn einerseits war unter vorsichtigem Abschluß der Luft gearbeitet worden, andererseits wies ich nach, daß das Dinaphtoxanthon zumindest unter den angewandten Bedingungen Mercurichlorid und -bromid nicht addiert.

Die Additionsprodukte sind intensiv braunrot gefärbte Substanzen, die sich in Aceton mit tiefer Farbe lösen. Von allen gefaßten quecksilberhaltigen Verbindungen zeigen sie die stärkste Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Nach zweistündigem Kochen in Eisessig (die Substanzen sind unlöslich in Eisessig) kann nach dem Absaugen keinerlei Veränderung in Aussehen und Schmelzpunkt wahrgenommen werden. Doch besteht auch hier zweifellos eine gewisse Säureempfindlichkeit; aus Eisessig kann auf Zusatz von Wasser Methylendinaphtoxanthen in geringen Mengen erhalten werden. Weil diese Substanz in Eisessig so wenig löslich ist, ist auch die Zersetzungsgeschwindigkeit so klein.

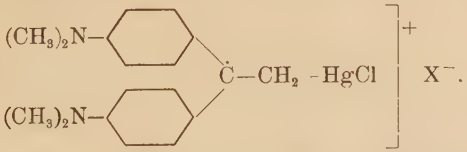
Wurde Mercuriacetat in Wasser zu einer Lösung des Knipp'schen Aethylens in Aceton gegeben, so schied sich gleich ein amorpher gelber Niederschlag ab, der wahrscheinlich aus basischem Quecksilberacetat bestand. Nach 3 — 4 Monaten war dieser Niederschlag verschwunden. Dafür hatte sich Quecksilber abgeschieden. Gleichzeitig waren aus der Lösung schwach gelblich gefärbte Kristalle aus-

32) Werner-Pfeiffer: Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie; Braunschweig 1923, Seite 102.

gefallen. Diese erwiesen sich als identisch mit Dinaphtoxanthon vom Schmelzpunkt 193° C. Es ist also Oxydation des Aethylens durch das Mercurisalz erfolgt, welches dabei zu Quecksilber reduziert wird.

Methylendinaphtoxanthen reagierte nicht mit Mercurioxyd, -cyanid, -nitrat, -sulfat und -jodid. Mit Mercurijodid färbte sich die acetonische Lösung allerdings intensiv rotbraun, doch ging der Umsatz höchstens spurenweise vor sich; es konnte kein Produkt gefaßt werden. Das Gleichgewicht liegt zu sehr auf der Seite der Komponenten.

Beim Versetzen einer aetherischen Lösung von Tetramethyldiaminodiphenylaethylen mit einer solchen von Mercurichlorid fielen wohl intensiv dunkelblaue Kristalle aus. Diese waren aber keineswegs rein. Die überstehende farblose Lösung zeigte dasselbe Verhalten wie die des Dimethylaminodiphenylaethylens unter den gleichen Umständen: Beim Eindunsten eines Tropfens auf einer Tonplatte hinterbleibt ein tiefblauer Fleck, der beim Befeuchten mit der Lösung oder beim Versetzen mit Aether farblos wird, um beim Verdampfen des Lösungsmittels wieder zu erscheinen. Das Rohprodukt läßt sich zwar umfällen, zeigt aber auch dann noch einen wesentlich zu hohen Quecksilbergehalt. Nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol, wobei die weitaus größte Menge verharzt, konnte das Additionsprodukt 1 : 1 rein erhalten werden:



Wegen der geringen Ausbeute konnten die Löslichkeiten nicht mit der reinen Substanz bestimmt werden; dazu wurde das aus Tetrachloraethan + Trichloraethylen umgefällte Produkt genommen.

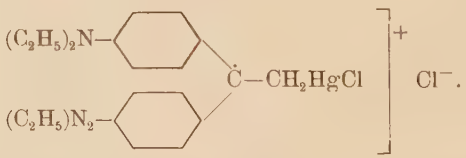
Mercuribromid reagiert ganz ähnlich, nur war das Reaktionsprodukt noch weit weniger rein.

Mit Mercurijodid färbte sich die acetonische Lösung des Aethylens intensiv blau, doch löste sich das Mercurijodid nicht auf. Es

veränderte lediglich seine Farbe von rot nach gelb. Der Umsatz mag spurenweise erfolgen, das Gleichgewicht liegt aber hier noch zu sehr auf der Seite der Komponenten.

Auch mit Mercuriacetat in Aceton färbt sich die Lösung intensiv blau. Das Spektrum ist dem des Aethylens in Eisessig gleich, wenn die Färbung auch nicht ganz so intensiv ist. Wahrscheinlich hydrolysiert das Mercuriacetat spurenweise und die freigewordene Essigsäure bewirkt die Blaufärbung. Ein Reaktionsprodukt war nicht zu fassen.

Das Tetraaethyldiaminodiphenylaethylen verhält sich, wie zu erwarten ist, nicht wesentlich anders als das Tetramethyldiaminodiphenylaethylen. Das Additionsprodukt mit Mercurichlorid läßt sich fassen, ist aber noch schwieriger zu reinigen als das aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen. Schon nach wenigen Tagen beginnt es sich zu entfärben. Die Analysen zeigen zu hohe Quecksilberwerte; außerdem fehlen ca. 8,5% an 100%, sodaß sich nichts Bestimmtes aussagen läßt. Die Analysenwerte sind trotz aller Reinigungsversuche unschön, deuten aber auf ein allerdings unreines Additionsprodukt 1 : 1:

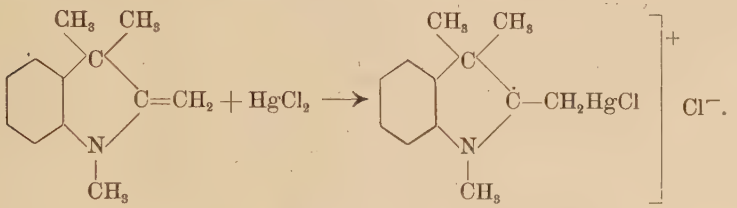


Über die Reaktionsfähigkeit des Aethylens mit den übrigen Quecksilberverbindungen ist gegenüber dem Tetramethyldiaminodiphenylaethylen nichts Wesentliches hinzuzufügen.

Mercurioxyd, -sulfat, -nitrat und -cyanid reagierten nicht mit Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und Tetraaethyldiaminodiphenylaethylen.

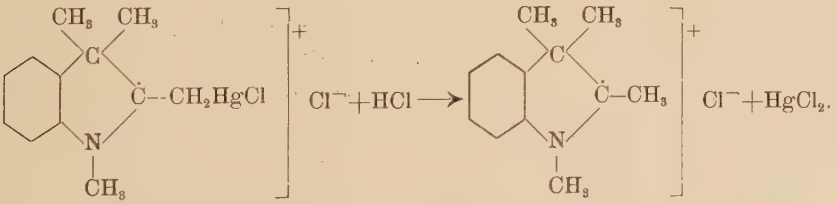
Das sehr stark positivierte 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin (Fischer'sche Methylenbase) zeigt im Einklang zu deren starkem Additionsvermögen für Säuren, Halogene, Diazoniumsalze usw. auch sehr starke Anlagerungsfähigkeit gegenüber Mercurisalzen.

Mercurichlorid wird von der Fischer'schen Methylenbase außerordenlich leicht addiert. Beim Zusammenbringen der Komponenten in geeigneten Lösungsmitteln oder beim Durchschütteln einer wässrigen Emulsion der Base mit Mercurichloridlösung entsteht sofort in praktisch quantitativer Ausbeute ein farbloser amorpher Niederschlag, dessen Analysenwerte auf das Verhältnis 1 : 1 einigermaßen stimmen. Es hat also folgender Prozeß stattgefunden:



Beim Umfällen aus Nitromethan — Aether oder Nitromethan — Benzol [33]) steigt der Quecksilbergehalt des Produktes. Der Schmelzpunkt um 145° C ändert sich, soweit sich das bei der Unschärfe feststellen läßt, nicht bei dieser Operation. Der Stoff schmilzt aber nicht klar durch. Vermutlich ist teilweise Oxydation des Aethylens unter Kalomelbildung eingetreten.

Durch Säuren wird die Additionsverbindung aufgespalten in ein Mercurisalz und ein Salz des Trimethylmethylenindolenins in folgender Weise:



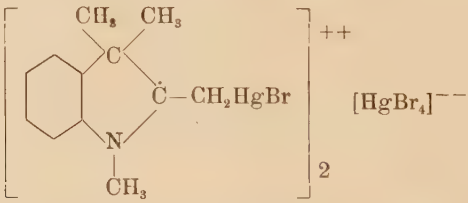
Das salzsaure Salz der Fischer-Base ist in Wasser außerordentlich leicht löslich. Es ist daher durch Eindampfen der wässrigen Lö-

33) Die erforderlichen größeren Mengen Nitromethan wurden nach W. Steinkopf und G. Kirchhof, Ber. 42, 3438 dargestellt. Insgesamt wurden aus 9,00 kg Chloressigsäure 2,380 kg Nitromethan erhalten.

sung nur schwierig kristallisiert zu erhalten. Es läßt sich am besten darstellen durch Einleiten eines trockenen Chlorwasserstoffstroms in eine Lösung der Fischer-Base in absolutem Aether oder absolut trokkenem Benzol und ist so hygroskopisch, daß es oft schon beim Absaugen an der Luft zerfließt.

In Pyridin ist die Additionsverbindung sehr leicht löslich. Da aber der Pyridinstickstoff ein wesentlich stärkeres Additionsvermögen für Quecksilber besitzt als der Kohlenstoff, findet wie bei allen Additionsverbindungen von Quecksilberhalogeniden an Aethylene auch hier Zerlegung statt. Es bildet sich ein Pyridin — HgX_2 — Komplex und das freie Aethylen.

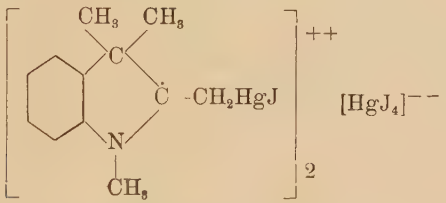
Aus Fischer-Base und Mercuribromid entsteht die Verbindung 2 $C_{12}H_{15}N$: 3 $HgBr_2$ vom Schmelzpunkt 135° C. Die Verbindung besitzt wahrscheinlich die Konstitution:



Da die Substanz nicht umzukristallisieren war, mußte sie aus reinsten Ausgangsmaterialien dargestellt werden. Nur so ließ sich ein fast farbloses amorphes Produkt gewinnen, das nur nach längerem Kochen in Aether — Aceton kristallin wurde. Bei den Analysenwerten fehlen 3,5% an 100%. Im übrigen stimmen die Eigenschaften, wie Empfindlichkeit gegen Pyridin und Säuren, weitgehende Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und leichte Zersetzlichkeit bei höheren Temperaturen mit denen des Mercurichloridadditionsproduktes überein.

Mercurijodid ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Reinstes Mercurijodid, welches aus Mercurichlorid und der berechneten Menge Kaliumjodid hergestellt und dann mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether etc. ausgekocht war, reagiert deshalb nicht ohne weiteres mit Fischer-Base. Wird aber dem

Ansatz etwa 1 mg KJ zugefügt, so löst sich das Mercurijodid leicht beim Umschütteln zu einer intensiv gelben Lösung auf. Schon nach kurzer Zeit fällt ein gelb gefärbter Körper mit einem Schmelzpunkt von etwa 142° C aus. Die Analysenergebnisse kommen dem Verhältnis 2 $C_{12}H_{15}N$: 3 HgJ_2 am Nächsten. An 100% fehlen 4,0%. Die Verbindung besitzt wahrscheinlich die gleiche Konstitution wie das Bromid:



An der Luft und am Licht färbt sich die Substanz bald intensiv rot, ohne daß sich dabei der Schmelzpunkt ändert. Wahrscheinlich tritt Zersetzung ein unter Bildung von Mercurijodid. Daß sich dabei der Schmelzpunkt nicht ändert, beruht wohl darauf, daß sich das Mercurijodid nicht in der Schmelze löst. Eine Beeinflussung des Schmelzpunkts tritt dann ebensowenig ein wie beim Vermischen einer organischen Substanz mit Glaspulver o. ä.

Aus Benzylalkohol oder Eisessig läßt sich die Substanz zwar umkristallisieren; da man aber ziemlich hoch mit der Temperatur gehen muß, macht sich schon eine wesentliche Zersetzung bemerkbar, und das Produkt wird weniger rein, als vor dem Umkristallisieren. Deshalb wurde auch das Rohprodukt für die Analyse verwandt. In den übrigen Eigenschaften stimmt es mit den beiden vorher beschriebenen Produkten überein. In conc. Schwefelsäure ist es farblos löslich; ein farbloser quecksilberhaltiger Rückstand bleibt ungelöst. Beim Versetzen mit wenig Wasser schon scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung Mercurijodid wieder ab.

Gänzlich anders ist die Reaktion zwischen Mercurisulfat und Trimethylmethylenindolenin. Werden die Komponenten in Aceton aufgeschlämmt stehen gelassen, so hat sich das Mercurisulfat schon nach wenigen Tagen in eine kompakte Kristallmasse verwandelt.

Mit wässrigem Aceton (1 Teil Wasser und 10—15 Teile Aceton) läßt sich das Anlagerungsprodukt in der Siedehitze ausziehen und kristallisiert dann beim Erkalten aus. Unter Zusatz von Tierkohle läßt sich das Produkt verhältnismäßig leicht aus wässrigem Aceton umkristallisieren und bildet dann nadelförmige, farblose Kristalle von Schmelzpunkt 96° C.

Nach den Analysen zu urteilen liegt hier ein Doppelsalz der Fischer-Base und des Quecksilbers mit 6 Mol Kristallwasser vor, das in seiner Zusammensetzung:
$(C_{12}H_{16}N)_2Hg(SO_4)_2 . 6H_2O$ an die Schönite $Me_2^{I}Me^{II}(SO_4)_2 . 6H_2O$ erinnert.

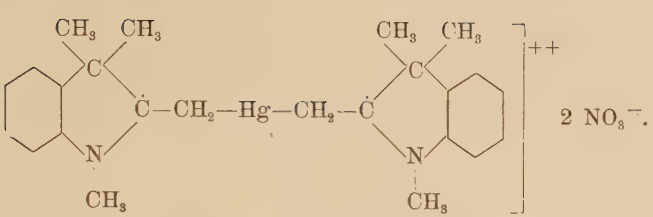
Die Entstehung dieses Doppelsalzes ist sicherlich so zu erklären, daß ein Teil des Mercurisulfats hydrolysiert, was bekanntlich sehr leicht eintritt. Die freigewordene Schwefelsäure bildet mit der Fischer'schen Base deren Sulfat und dieses vereinigt sich mit Mercurisulfat zum Doppelsalz.

Mercurosulfat reagiert mit der Fischer'schen Methylenbase unter Quecksilberabscheidung. Als Reaktionsprodukt wird dasselbe Doppelsalz wie bei Mercurisulfat erhalten. Folglich wird das Mercurosulfat in folgendem Sinne disproportioniert:

$$Hg_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + Hg,$$

und das entstandene Mercurisulfat reagiert mit der Fischer-Base in der besprochenen Weise.

Interessant ist das Verhalten der Fischer'schen Methylenbase gegen Mercurinitrat. Versetzt man die acetonische Lösung von Trimethylmethylenindolenin mit einer wässrigen von Mercurinitrat und läßt den Ansatz offen stehn, so scheiden sich im Laufe einiger Wochen halbkugelförmige Kristallaggregate ab. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser und Aceton (etwa 3:1) werden schön ausgeprägte Kristalle vom Schmelzpunkt 190° C erhalten. Die Analyse zeigt, daß es sich hier um ein Additionsprodukt $2C_{12}H_{15}N : Hg(NO_3)_2$ handelt. Wie aus doppelten Umsetzungen in wässriger Lösung hervorgeht, ist das $-NO_3$ ionoid gebunden. Das Salz besitzt somit die Konstitution: $[(C_{12}H_{15}N)_2Hg]^{++}2NO_3^{-}$, d. h.



Aus der wässrigen Lösung läßt sich mit Natriumperchlorat das entsprechende, in Wasser unlösliche Perchlorat:

$$[(C_{12}H_{15}N)_2Hg]^{++}{}_2ClO_4^-$$

fällen. Aus der wässrigen Lösung entstehen gleichfalls farblose Niederschläge mit Kaliumcyanid und Kaliumjodid. Es liegt wohl hier das entsprechende Cyanid:

$$[(C_{12}H_{15}N)_2Hg]^{++}{}_2CN^-$$

und das Jodid:

$$[(C_{12}H_{15}N)_2Hg]^{++}{}_2J^-$$ vor.

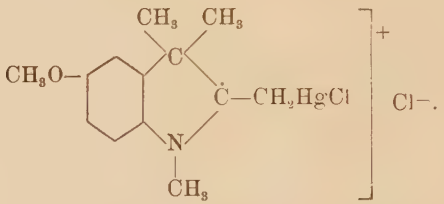
Mercuriacetat ist mit der Fischer-Base nicht in Reaktion zu bringen. Nach 20-tätigem Stehen in Aceton-Wasser konnte keinerlei Veränderung wahrgenommen werden. Wurde der Ansatz offen stehen gelassen, so daß das Aceton abdunsten konnte, schied sich die Fischer-Base — in Wasser weitgehend unlöslich — in öligen Tropfen wieder ab. Auch bei erhöhter Temperatur findet keine Reaktion statt. Wird festes Mercuriacetat in unverdünnter Fischer-Base unter Rückfluß erwärmt, so färbt sich das Mercuriacetat schwach rot, erleidet aber sonst keinerlei merkbare Veränderung.

Mercuricyanid und Mercurioxyd reagieren gleichfalls nicht mit Fischer-Base.

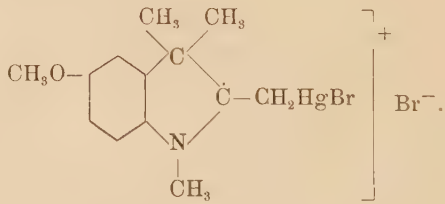
Das in Parastellung zum Stickstoff methoxylierte 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin, die methoxylierte Fischer-Base zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Fischer-Base selbst, insbesondere gegen Mercurihalogenide. Auch dieses Aethylen reagierte nicht mit Mercurioxyd, -cyanid und -acetat.

Die Additionsverbindung mit Mercurichlorid kann in der gleichen Weise wie die entsprechende der Fischer-Base erhalten werden. Zum reinsten Produkt gelangt man, wenn man die Fällung in Aceton-Aether (1:1) vornimmt. Der farblose amorphe Stoff vom Schmelz-

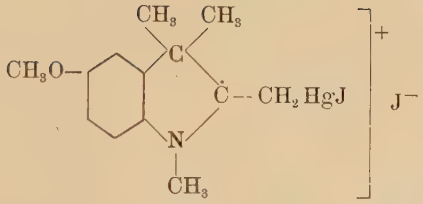
punkt 146—148° C ist nicht umzukristallisieren. In organischen Lösungsmitteln ist er nicht ohne Zersetzung löslich. Die schwankenden Analysenresultate deuten auf die Verbindung $C_{13}H_{17}ON.HgCl_2$. Der Substanz kommt wohl folgende Konstitution zu:



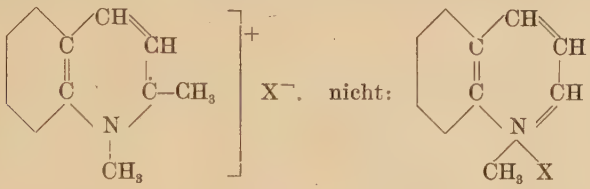
Auch für die Mercuribromidadditionsverbindung ist die Darstellung die gleiche wie für die entsprechende Verbindung mit der Fischer-Base. Es entsteht ein farbloses Produkt vom Schmelzpunkt: 147° C; die Substanz ist durch Umkristallisieren nicht zu reinigen. Die Analysen sprechen für eine Addition 1:1, also für eine Verbindung folgender Konstitution:



Trägt man in eine Lösung der Base in Aceton Mercurijodid ein, so erfolgt scheinbar in der festen Phase Umwandlung des roten Mercurijodids in das kristallisierte gelbe Additionsprodukt. Dieses ist in Aceton nämlich ebenfalls unlöslich wie das Mercurijodid auch. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus trockenem Acetonitril erhält man kleine gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 118 ° C. Die Analysenergebnisse machen die Addition 1:1 wahrscheinlich:



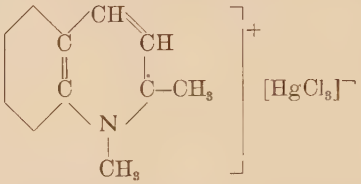
Die N-Methyl-chinaldin-methylenbase, das N-Methyl-α-methylen-dihydro-chinolin ist schon ein derart stark positiviertes Aethylen, daß es mit schwachen Säuren beständige Carbeniumsalze bildet, die bisher als quaternäre Ammoniumsalze gedeutet wurden:



Um aus den Salzen das Aethylen in Freiheit zu setzen, ist es notwendig, die Säure mit Alkali abzuspalten. Das freie Aehylen ist luftempfindlich und polymerisiert in benzolischer Lösung rasch. Infolgedessen ist die Darstellung im festen Zustand ziemlich schwierig und es ist zweckmäßig, die Umsetzungen mit frisch dargestellten, verdünnten Lösungen vorzunehmen.

Zur Darstellung löst man N-Methyl-chinaldin-methylsulfat in Wasser, gibt eine wässrige Lösung von Alkalihydroxyd zu und löst das ausgefallene Aethylen durch Ausschütteln mit viel Aether. Nach dem Abtrennen und Trocknen versetzt man die Lösung mit einer aetherischen oder acetonischen Lösung von Mercurichlorid. Sofort fällt die Additionsverbindung aus. Da das Aethylen in Aether nur sehr wenig löslich ist, sind größere Mengen erforderlich. Durch Aufnehmen der Methylenbase mit Benzol kann man zwar konzentrierter arbeiten, aber die Additionsverbindung wird in Benzol nicht so rein und nicht farblos, weil in Benzol die Polymerisation des Aethylens wesentlich schneller verläuft als in Aether. Das Additionsprodukt läßt sich leicht aus Acetonitril oder Glykol umkristallisieren: schwach

gelbbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 228° C. Die Analysen passen vorzüglich auf die Summenformel: $C_{11}H_{11}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, d. h.

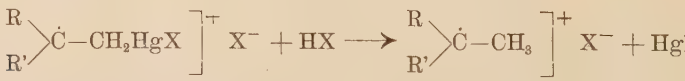


es hat sich ein Doppelsalz von N-Methyl-chinaldinium-chlorid mit Mercurichlorid gebildet. Doppelsalze des Typs $Me^{I}HgCl_3$ sind schon in größerer Zahl bekannt; dahin gehört auch das Pyridiniumsalz: $C_5H_5NH \cdot HgCl_3$.

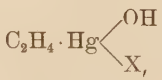
Nach der gleichen Vorschrift wurde versucht, die entsprechende Mercuribromidadditionsverbindung darzustellen. Der ausgefallene Stoff schmilzt bei 196° C, läßt sich aber nicht umkristallisieren. Aus den Analysen läßt sich nichts Bestimmtes sagen. Die Substanz ist noch zu unrein.

Mit Mercurijodid reagiert die aetherische Lösung der N-Methyl-chinaldin-methylenbase ebenfalls, doch verläuft die Reaktion sehr langsam, weil keine homogene Phase vorliegt. Die benzolische Lösung des Aethylens reagiert wegen der höheren Konzentration etwas besser, aber noch so langsam, daß die Polymerisation schneller verläuft als die Addition. Da sich weder die Verbindung umkristallisieren läßt, noch irgendwie das Polymerisationsprodukt herauslösen läßt, kann die Verbindung nicht rein erhalten werden.

Eins ist all diesen Additionsverbindungen von Quecksilbersalzen an Aethylene eigen: Ihre leichte Zersetzlichkeit durch Säuren, die nach folgendem Schema zu deuten ist:



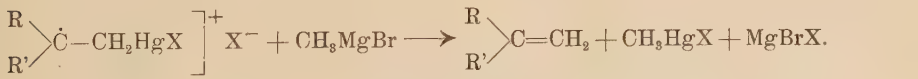
Die gleiche Beobachtung hat schon W. Manchot[34]) gemacht an Verbindungen des Typs:



die mit Säuren Aethylenentwicklung zeigen unter Bildung von HgX_2:

Von den zahlreichen säureempfindlichen Quecksilberverbindungen sei nur noch das von Michaelis und Mitarbeitern [35]) untersuchte Dimethylaminophenylmercurichlorid $Cl\text{-}HgC_6H_4\text{-}N(CH_3)_2$ erwähnt, das durch Salzsäure quantitativ in Dimethylanilin und Mercurichlorid zerlegt wird.

Die hohe Säureempfindlichkeit der Organoquecksilberverbindungen läßt es begreiflich erscheinen, daß es Schwierigkeitn bereitet, aus den Diarylaethylenen mit Mercurisalzen direkt Substitutionsprodukte zu erhalten. Die beim Substitutionsprozeß sich abspaltende Säure würde ja einen Teil des Zwischenprodukts wieder aufspalten. Um gute Ausbeuten zu erzielen, müßte man bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels, d. h. eines Protonenakceptors arbeiten. Diese haben aber meist die Fähigkeit, Quecksilber fester zu addieren, als der Aethylenkohlenstoff. So spalten organische Basen wie Pyridin, Chinolin, Anilin u. ä. [36]) das Additionsprodukt von Mercurisalz an das Aethylen auf, indem sie selbst Komplexe mit dem Mercurisalz bilden. Alkalihydroxyde und Alkalialkoholate erwiesen sich als ungeeignet, da sie das Quecksilber unter Bildung von HgO abtrennen. Ammoniak bildet die bekannten Mercuriamidverbindungen. Als letzte Möglichkeit erschien mir die Anwendung von Methylmagnesiumbromid zur Abspaltung der Säure. Es zeigte sich aber, daß dies die Verbindungen in die Komponenten zerlegte und mit dem Mercurihalogenid weiterreagierte:

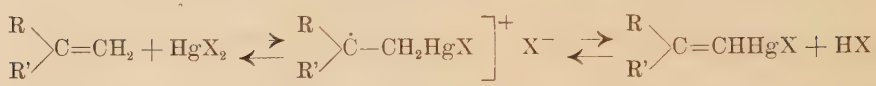


34) W. Manchot, Ann. 420, Seite 170—190 (1919).

35) Michaelis und Rabinerson, Ber. 23/2, 2342 (1890).

36) Gmelin Kraut V. II; L. Pesci, z. B. Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, Seite 208—233 (1897).

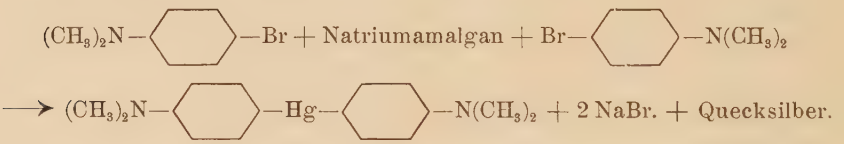
Die Verlagerung der Gleichgewichte:



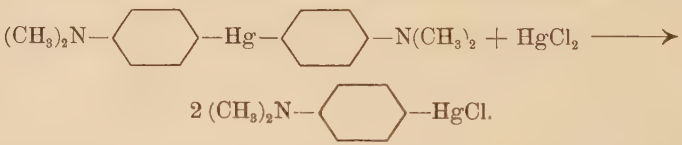
zugunsten des Substitutionsprodukts dürfte also nur dann gelingen, wenn ein Protonenakceptor gefunden wird, der nicht mit dem Quecksilber reagiert.

Die Säureempfindlichkeit der oben beschriebenen Aethylenquecksilberverbindungen veranlaßte mich, andere Wege zu ihrer Darstellung zu beschreiten.

Von Dreher und Otto[37]) sowie von Ad. Schenk und A. Michaelis[38]) waren Mercurierungsprodukte der aromatischen Reihe auf folgendem Wege erhalten worden:



Dieses p-Quecksilberdimethylanilin läßt sich mit Mercurisalzen umsetzen unter Bildung von Quecksilber-dimethylanilinchlorid:



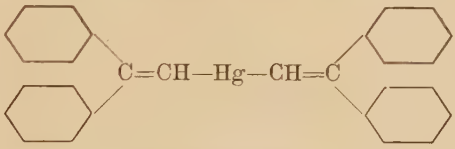
Diese Reaktionsfolge versuchte ich auf unsere Aethylene zu übertragen.

Es wurde mit dem Styrylbromid: -CH=CHBr begonnen, und nach der angegebenen Vorschrift gearbeitet, d. h. das Bromid wurde in Toluol oder Xylol gelöst, mit $^1/_{10}$ des Volumens Essigsäureaethylester versetzt und mit Natriumamalgam 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Trotz aller Abänderungen der Versuchsbedin-

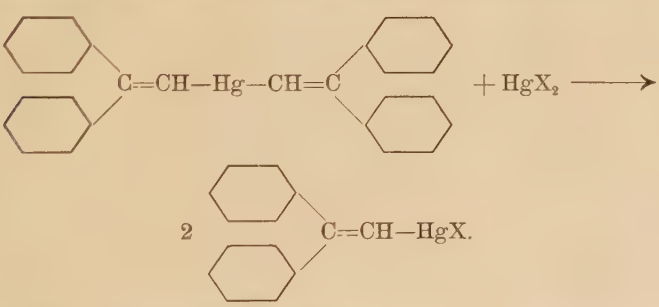
37) Dreher und Otto, Ann. Chem. Pharm. 154, 93.
38) Ad. Schenk und A. Michaelis, Ber. 21/2, 1497 (1888).

gungen konnten aber nur Bromstyrol und Styrol als Reaktionsprodukte gefaßt werden.

Ein ähnliches Ergebnis lieferte der Versuch mit Diphenylvinyl-β-bromid. Bei der Aufarbeitung durch Vakuumdestillation wurden Diphenylaethylen und unverbrauchtes Ausgangsmaterial erhalten. In der Annahme, daß sich die Mercuriverbindung:



doch gebildet und bei der ziemlich robusten Reinigung sich zersetzt haben könnte, wurde das rohe Reaktionsprodukt mit Mercurichlorid und Mercuribromid umgesetzt. Hierbei sollten sich analog den Angaben von Schenk und Michaelis das α,α-Diphenyl-vinyl-mercurichlorid und das α,α-Diphenyl-vinyl-mercuribromid bilden:



Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid ließ sich jedoch nicht nachweisen. Wie weiter unten gezeigt wird, ist die Darstellung auf anderem Wege gelungen; seine Eigenschaften waren mir also bekannt und es hätte mir daher bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nicht entgehen können. Es hat sich also bei dieser Arbeitsweise ein Mercurierungsprodukt in nennenswerter Weise nicht gebildet.

Die Arbeitsmethode wurde auch übertragen auf das Dianisyl-bromaethylen, das Dimethylaminodiphenyl-vinyl-bromid und das Tetramehyldiaminodiphenyl-vinyl-bromid. Aber auch hier werden

lediglich Dianisylaethylen, Dimethylaminodiphenylaethylen und Tetramethyldiaminodiphenylaethylen gefaßt. Diese Aethylene kristallisieren gut und lassen sich durch den Mischschmelzpunkt leicht einwandfrei identifizieren.

Wurde ohne Zusatz von Essigester gearbeitet, so trat überhaupt keine Reaktion ein. Wir kommen also zu folgendem Ergebnis:

Es hat lediglich Reduktion der Bromide in die zugrundeliegenden Aethylene stattgefunden durch den aus Natriumamalgam und Essigsäureaethylester sich entwickelnden Wasserstoff.

Für die weniger stark positivierten Aethylene fand ich dann eine Darstellungsmethode der Quecksilbersubstitutionsprodukte in der Einwirkung von Mercuribromid auf die entsprechenden Vinylmagnesiumbromide:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}MgBr + HgBr_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}HgBr + MgBr_2.$$

So konnten Styryl-β-mercuribromid und α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid dargestellt werden. Da die Grignard'sche Reaktion mit diesen einseitig positivierten Aethylenen nicht mehr glatt verläuft, mußte das Magnesium aktiviert werden. Das geschah aber nicht etwa so, daß dem Ansatz Methylbromid oder Brombenzol zugegeben wurde, sondern die Reaktion wurde dadurch eingeleitet, daß das Magnesium mit einer aetherischen Lösung von Brombenzol oder Benzylchlorid reagieren gelassen wurde. Die Lösung wurde dann vorsichtig vom Magnesium abgegossen. Nach dem Nachwaschen mit Aether wurde erst die Lösung mit dem Vinylbromid zugegeben. Dadurch sollte verhindert werden, daß sich Phenylmagnesiumbromid, bzw. Benzylmagnesiumchlorid an der Reaktion mit Mercuribromid beteiligten, um ein unreineres Produkt zu liefern. Auch die Aufarbeitung unterschied sich von der üblichen. Es wurde nämlich zur Zersetzung des Grignards nur Wasser und Eis angewandt und keine Säure zum Lösen des evtl. gebildeten Magnesiumhydroxyds. Im Falle des Diphenylvinylbromids wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Beim Sty-

rylbromid fand sich das Reaktionsprodukt in der aetherischen Lösung und wurde aus dieser auskristallisieren gelassen. Hier konnte noch ein zweiter Körper isoliert werden, dessen Konstitutionsermittlung aber nicht gelungen ist.

Das Styryl-β-mercuribromid bildet kleine farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 196—197° C.

α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid schmilzt bei 158° C und ist schwach gelb gefärbt.

Dianisylvinylbromid und Dimethylaminodiphenylvinylbromid lassen sich nicht mehr in die Grignard-Verbindungen überführen, bezw. die Mengen sind derart gering, daß man höchstens von einer untergeordneten Nebenreaktion sprechen kann. Schon beim Phenyl-p-tolyl-vinyl-bromid, das noch sehr große Ähnlichkeit mit dem Diphenylvinylbromid hat, verläuft die Grignard'sche Reaktion nur noch zu 4 — 6%. Die Nebenreaktionen, oder besser Hauptreaktionen sind Würtz'sche Synthesen, die die entsprechenden Butadiene liefern. [39]) Die Ausbeute an Grignard-Verbindungen läßt sich zwar dadurch steigern, daß man statt des Magnesiums eine Magnesium-Kupferlegierung zur Reaktion benutzt, doch auch dann ist sie noch zu klein, um auf diese Weise die Quecksilberverbindung darzustellen, insbesondere die Trennung von den Butadienen auch noch Schwierigkeiten bereitet.

Styryl-β-mercuribromid und α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid sind sehr empfindlich gegen Säuren und werden von diesen in Styrol bzw. Diphenylaethylen und Mercurisalz aufgespalten. Deshalb darf auch bei der Darstellung die Zersetzung der Grignardierungsgemische nicht mit Säure erfolgen.

Bereits Eisessig ruft diese Spaltung hervor. Beim Kochen mit Eisessig ist das Diphenyl-vinyl-mercuribromid schon nach 2 Stunden restlos zersetzt in Diphenylaethylen und ein Quecksilbersalz, dessen Analyse auf eine Verbindung Br-Hg-OCOCH$_3$ paßt. Dieses Salz

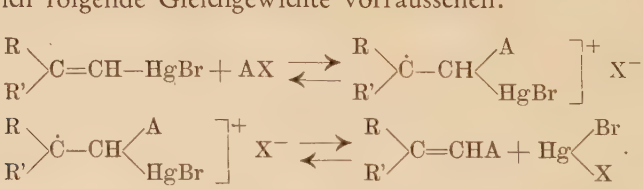
39) Hurd und Webb, Am. Chem. Soc. 49, 546.

ist aber wahrscheinlich als eine Molekülverbindung von Mercuriacetat mit Mercuribromid aufzufassen [40]).

Säuren lagern sich an das Diphenyl-vinyl-mercuribromid bis zu einem gewissen Gleichgewicht an im Sinne folgender Formel:

Diese Verbindung steht im Gleichgewicht mit Diphenylaethylen und Mercurisalz, und zwar liegt der Schwerpunkt des Gleichgewichts weitgehend auf der rechten Seite:

Das bedeutet, daß die Haftfestigkeit des Quecksilbers im ionoiden Zwischenprodukt geringer ist als die des Wasserstoffs. Übertragen wir diese Erkenntnis auf die Addition von A-X im Allgemeinen, so lassen sich folgende Gleichgewichte vorraussehen:



Bei der Addition von A-X an die Aethylene stellen sich bekanntlich folgende Gleichgewichte ein:

Das Substitutionsprodukt bildet sich aber nur dann in nennenswerter Menge, wenn aus dem ionoiden Zwischenprodukt sich HX leichter abspaltet als AX, d. h. wenn die Haftfestigkeit von A größer ist als die von H.

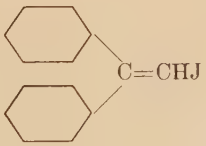
Es leuchtet nun ohne weiteres ein, daß man auch noch Gruppen

40) Gmelin Kraut V. II, 2. Hälfte, 869; Rec. trav. chim. Pays-Bas, 26, 216 (1907).

A, die schwächer als H am C haften, in die Aethylene wird hineinsubstituieren können, wenn man nicht von den Aethylenen selbst, sondern von solchen Zwischenprodukten ausgeht, deren Substituent leichter als H aus dem ionoiden Zwischenprodukt abgespalten wird, und dies ist der Fall bei den Mercurierungsprodukten, den Grignardverbindungen und den Organometallverbindungen überhaupt. So läßt sich voraussehen, daß das Diphenyl-vinyl-mercuribromid manche Substitutionsprodukte liefern wird, die aus dem Diphenylaethylen direkt ohne weiteres nicht erhältlich sind.

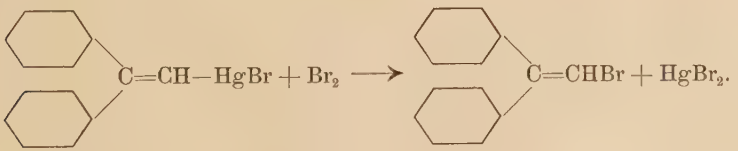
Das ist in der Tat der Fall. Während das Diphenylaethylen mit Brom noch glatt ein Bromierungsprodukt liefert, gibt es mit Jod kein Substitutionsprodukt mehr. Dies gelingt aber über die Quecksilberverbindung:

Beim Versetzen einer Lösung von α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid in Chloroform mit einer Lösung von Jod in demselben Lösungsmittel verschwindet die violette Farbe des Jods fast augenblicklich, bis ein Mol der Quecksilberverbindung zwei Atome Jod addiert hat. Nach dem Entfernen des Quecksilberhalogenids läßt sich nach dem Eindampfen ein Öl gewinnen, das nach einer Vakuumdestillation das dem Diphenylvinylbromid isomorphe α,α-Diphenyl-vinyl-β-jodid:



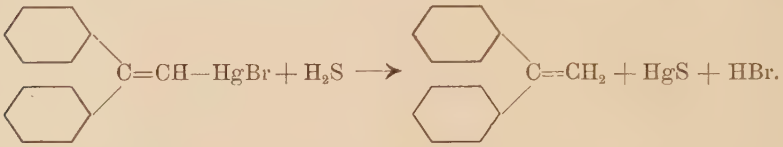
vom Schmelzpunkt 43° C darstellt.

Mit Brom versetzt reagiert Diphenylvinylmercuribromid in der gleichen Weise:



Es bilden sich Diphenyl-vinyl-β-bromid und Mercuribromid.

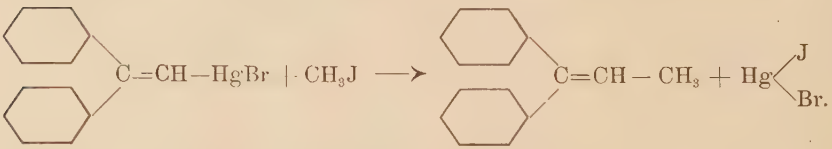
Schon mit Schwefelwasserstoff, der eine sehr schwache Säure ist, findet Substitution des Quecksilbers durch Wasserstoff statt:



Hier kann allerdings die große Affinität des Quecksilbers zu dem Schwefel und die Unlöslichkeit des HgS die Triebkraft der Reaktion sein.

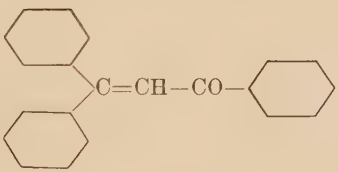
Mit Bromcyan, Jodcyan, ferner mit Schwefelkohlenstoff, Bromessigester und Chlorkohlensäureester sowie mit Benzaldehyd und Benzophenondichlorid konnte eine Reaktion nicht erzielt werden. Die Mercurierungsprodukte stehen also den Grignard'schen Verbindungen an Reaktionsfähigkeit doch erheblich nach, sind dennoch leichter substituierbar als die Grundkohlenwasserstoffe.

In der Hoffnung, daß sich folgender Umsatz vollziehen würde:



wurde das α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid in Chloroform gelöst und in einer Druckflasche drei Tage im siedenden Wasserbad mit etwa dem vierfachen Überschuß an Jodmethyl erhitzt. Doch nach dieser Zeit kristallisierte das Ausgangsmaterial wieder aus. Bei erhöhter Temperatur dürfte der Umsatz aber trotzdem möglich sein, denn schon bei Wasserbadtemperatur waren nach dem Verdunsten kleine Mercurijodidpartikelchen sichtbar, die zweifellos auf eine stattgefundene Reaktion deuten. Das gebildete hat sich disproportioniert in $HgBr_2$ und HgJ_2, welches letztere an seiner Farbe erkannt wurde.

Mit Benzoylchlorid dagegen trat eine Reaktion ein: Benzoylchlorid und Diphenylvinylmercuribromid wurden in Benzol längere Zeit unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Mercurisalz abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde aus dem Rückstand mit Ammoniak die evtl. gebildete Benzoesäure herausgelöst. Das zurückgebliebene Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Petrolaether denselben Schmelzpunkt wie die Benzoesäure, ist aber mit dieser n i ch t identisch. Der Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure zeigt eine Depression von 47° C. Die Substanz ist unlöslich in Ammoniak und Natronlauge (auch in der Wärme) und zeigt mit Schwefelsäure eine gelbe Halochromie. Die Analysen stimmen auf eine Substanz: $C_{14}H_{14}O_6$, doch ist es einstweilen nicht gelungen, die Konstitution zu ermitteln. Die Substanz ist, wie schon das Analysenergebnis zeigt, nicht indentisch mit dem erwarteten β-Phenylchalkon vom Schmelzpunkt 89° C.

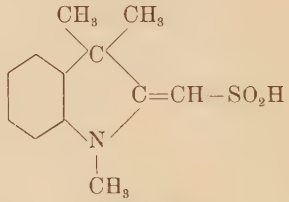


In der Hoffnung, mit Lithium, statt mit Magnesium bei den stärker positivierten Aethylenen über die metallorganischen Verbindungen mit Mercuribromid die entsprechenden Vinyl-β-mercuribromide zu fassen, wurde Lithium in Aether mit den Vinylbromiden zur Reaktion gebracht. Zunächst wandte ich diejenigen Vinylbromide an, aus denen mit Hilfe der Grignard'schen Magnesiumverbindungen die Vinyl-β-mercuribromide darstellbar sind: β-Bromstyrol und α,α-Diphenyl-vinyl-β-bromid. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Die intensiv gefärbten Lösungen entfärbten sich beim Zusatz von Mercuribromid vollständig, doch war nach den verschiedensten Aufarbeitungsmethoden außer Ausgangsmaterial kein einheitlicher Stoff zu erhalten. Unter dem Einfluß des Lithiums ist zum großen Teil Fittig-Würtz'sche Synthese

eingetreten und die entsprechenden Butadiene wurden gefaßt, bzw. sind weiter polymerisiert worden.

Nachdem also festgestellt worden ist, daß die Reaktion überhaupt nicht in dem erwarteten Sinne verläuft, schien es bei den stärker positivierten Aethylenen aussichtslos, auf diese Weise Mercurierungsprodukte zu erhalten und das Experiment bestätigte dies auch.

Beim Versuch, das Additionsprodukt von Mercurichlorid an Trimethylmethylenindolenin aus flüssigem SO_2 (Nitrobenzol + SO_2) umzukristallisieren, wurde die Sulfinsäure:



erhalten. (Näheres siehe im experimentellen Teil.)

Sie kann ebensogut dargestellt werden, indem man die Fischer-Base in Benzol oder Aether löst und die Lösung unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd sättigt. Nach dem Verdampfenlassen des Schwefeldioxyds (die Reste im Exsikkator über Kalk oder Natriumhydroxyd) hinterbleibt die Sulfinsäure als teerige Masse, die nur sehr schwer kristallin zu erhalten ist. Die Darstellung gelingt am besten, wenn man als Lösungsmittel trockenes Nitrobenzol anwendet und das Schwefeldioxyd nur sehr langsam abdunsten läßt. So kann man einen festen Körper erhalten, der nach dem Umkristallisieren aus sehr wenig Alkohol und Aether bei 203° C schmilzt.

Von einer näheren Untersuchung wurde abgesehen, weil sie nicht in den Rahmen dieses Themas gehört.

Experimenteller Teil.

DIE AUSGANGSMATERIALIEN.

1. α,α-Diphenylaethylen.

α,α-Diphenylaethylen wurde aus Phenylmagnesiumbromid und Acetophenon dargestellt. [1])

2. Chloracetal.[2])

In einen, mit Rührwerk, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehenen Kolben mit 132 g Paraldehyd leitet man unter raschem Turbinieren im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit einer „Vita-Lux"-Lampe solange Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 105 g beträgt. Die Temperatur wir durch Kühlen auf 20 — 25° C gehalten.

Unter weiterem Kühlen und Rühren gibt man tropfenweise 300 ccm absoluten Alkohol zu. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht stehen gelassen und in Wasser gegossen. Die ölige Schicht wird abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Siedepunkt: 153 — 155° C/Normaldruck oder 61 — 63° C/22 mm. Ausbeute etwa 100 g.

3. α,α-Dianisylaethylen.

Zur Darstellung von α,α-Dianisylaethylen werden Anisol und Chloracetal in Eisessig — Schwefelsäure kondensiert und dem entstandenen β-Chloraethan durch Kalilauge HCl entzogen.[3])

4. α,α-Dimethylaminodiphenylaethylen.

α,α-Dimethylaminodiphenylaethylen wurde aus Methylmag-

---

1) Dissertation: L. M. Coenen, Bonn 1935, Seite 36.

2) C. 1907, I, 2, Seite 1180. Bull. Soc. Chim. de France (4) 1. Seite 66—71.

3) Dissertation: Corr, Bonn 1932, Seite 30.

nesiumbromid [4]) und Dimethylaminobenzophenon [5]) in Benzol erhalten. [6])

5. Methylendinaphtoxanthen. (Knipp'sches Aethylen.)

Nach einer bisher unveröffentlichten Vorschrift von R. Knipp soll man bei der Darstellung folgendermaßen verfahren:

a) β-Chlormethyl-dinaphtoxanthen.

„57,6 g (4/10 Mol) β-Naphtol, 30,3 g (2/10 Mol) Chloracetal und 100 ccm Eisessig werden tropfenweise mit einem Gemisch von 100 ccm conc. Schwefelsäure und 150 ccm Eisessig versetzt. Zur Vermeidung der Kristallisation von β-Naphtol wählt man als Anfangstemperatur 43° C. Während der Zugabe läßt man die Temperatur allmählich auf 15° C fallen, um sie gegen Schluß nochmals auf 35 — 40° C zu steigern. Man gießt in Wasser, filtriert und trocknet den Niederschlag. Ausbeute 58 g Rohprodukt. Schmelzpunkt des Rohproduktes: 150 — 160° C (rein: 175° C).

b) Methylendinaphtoxanthen.

5 g des so erhaltenen Chloraethans werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g KOH in 10 ccm Wasser versetzt. Hierauf wird am Rückflußkühler 7 Stunden gekocht. Nach 3—4 Stunden ist der anfangs entstandene Niederschlag fast vollkommen in Lösung gegangen. Es wird heiß filtriert; ein kleiner Ölkuchen bleibt zurück, der kalt erstarrt. Über Nacht kristallisiert ein gelber Körper aus, der erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton: Schmelzpunkt 148 — 152° C. Aus der gelbroten Mutterlauge fällt auf Zusatz von Wasser noch ein Teil aus, der nach dem Umkristallisieren denselben Schmelzpunkt zeigt. Aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 151 — 153° C."

Die Vorschrift für die Darstellung des Chloraethans hat sich bewährt.

---

4) Dissertation: L. M. Coenen, Bonn 1935, Seite 35.
Die Darstellung des Methylbromids erfolgt zweckmäßig nach K. Dickhaus, Dissertation, Bonn 1938.

5) Friedländer I. Seite 44. D. R. P. 41 751.

6) Dissertation L. M. Coenen, Bonn 1935.

Versuche, nach dieser Vorschrift für die Verseifung das Aethylen zu erhalten, schlugen bei der Anwendung von Methanol vollkommen fehl. Erstens löste sich in der angegebenen Menge nicht ein Bruchteil des Chloraethans. Dann war nach 7-stündigem, sogar nach 10-stündigem Kochen unter Rückfluß nicht wesentlich mehr in Lösung gegangen als zu Beginn des Versuchs, und schließlich fiel auf Zusatz von Wasser aus der filtrierten Lösung nur verschwindend wenig, äußerst unreines Produkt aus. Bei Anwendung von Aethylalkohol war das Resultat zwar besser, aber auch hier reichte die Menge Alkohol nicht aus und der weitaus größte Teil des Chloraethans blieb unverseift. Die Ausbeute stand in keinem Verhältnis zu den angewandten Mengen.

Auf Grund einer Reihe von Versuchen haben sich als günstigste Verseifungsbedingungen die folgenden erwiesen:

50 g des rohen Chloraethans werden in möglichst wenig Benzol heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 100 g KOH in möglichst wenig Aethylalkohol versetzt. Nach dreieinhalbstündigem Kochen unter Rückfluß wird heiß filtriert und die Lösung erkalten lassen. Über Nacht hat sich die Hauptmenge des Aethylens in schönen, fast farblosen Kristallen abgeschieden. Aus Benzol, Aceton oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert resultieren schwach gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 153 bis 155° C. Ausbeute: 28 g Rohprodukt oder 24 g reine Substanz.

Beim Umkristallisieren aus Benzol ließ sich der Schmelzpunkt allerdings nicht so hoch bringen (nur bis max. 152—153° C), weil in Benzol, wie K. Dickhaus zeigte, durch Luftsauerstoff Oxydation zum Xanthon eintritt.[7]) Die $-CH_2$-Gruppe wird hierbei zu Formaldehyd und Ameisensäure oxydiert. Auf keinen Fall darf eine benzolische Lösung des Aethylens längere Zeit stehen, das sonst nur noch das bei 194° C schmelzende Dinaphtoxanthon isoliert werden kann. Zum Umkristallisieren aus Benzol empfiehlt es sich, das Aethylen unter Zusatz von Tierkohle möglichst schnell in heißem Benzol zu lösen, zu filtrieren und das Lösungsmittel im Vakuum

7) K. Dickhaus, Dissertation, Bonn 1938.

schnell wieder abzusaugen. Nach anschließendem Umkristallisieren aus Aceton oder Chloroform kann das bei 153 — 155° C schmelzende Produkt erhalten werden.

Eine alkalische (Alkali in Alkohol gelöst) Lösung des Aethylens in Benzol ist dieser Oxydation nicht unterlegen.

6. α,α-Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

α,α-Tetramethyldiaminodiphenylaethylen wurde aus Methylmagnesiumbromid und Michler'schem Keton erhalten.[8])

7. α,α-Tetraaethyldiaminodiphenylaethylen.

Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift für das Tetramethyldiaminodiphenylaethylen:

Der Aether einer Grignardlösung (250 ccm) aus 25 g Magnesium und 100 g Methylbromid wird auf dem Wasserbad abgedampft (die Reste im Vakuum) und der Rückstand mit 200 ccm über Natrium getrocknetem Benzol aufgenommen. Unter Kühlung wird eine Lösung von 79 g p,p-Tetraaethyldiaminobenzophenon[9]) in 250 ccm trockenem Benzol zugegeben. Nach der Zugabe erhitzt man noch 2 — 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden oder läßt über Nacht stehen und zersetzt mit Eis und Salzsäure. Im Scheidetrichter wird vom Benzol getrennt und das Aethylen in der wässrigen Schicht mit Ammoniak gefällt. Zur Reinigung löst man das Aethylen in ca. 25%iger Salzsäure, filtriert und fällt nochmals mit Ammoniak. Aus Benzol + Methanol umkristallisiert: schwach gelbliches, bei 104° C schmelzendes Produkt; Ausbeute 70 g.

Unlöslich ist die Substanz in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether und leicht löslich in Salzsäure, Benzol, Eisessig (mit intensiv blauer Farbe). Halochromie in conc. Schwefelsäure: gelb.
Analysen:

1) 34,30 mg Subst. 102,93 mg CO_2; 29,08 mg H_2O.
2) 24,46 mg Subst. 1,84 ccm N_2, 21° C 756,5 mm.

8) L. M. Coenen, Dissertation, Bonn 1935.

9) Tetraaethyldiaminodiphenyketon wurde von der I. G. Farbenindustrie, Werk Urdingen zur Verfügung gestellt.

Summenformel: $C_{22}H_{30}N_2$.
Berechnet: 81,92% C; 9,38% H; 8,69% N.
Gefunden: 81,84% C; 9,48% H; 8,7 % N.

8. 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin und *Methoxy-1,3,3-Trimexhyl-2-methylenindolenin* stellte die I. G. Farbenindustrie, Werk Uerdingen und Werk Leverkusen zur Verfügung.

9. N-Methyl-chinaldin-methylsulfat.

N-Methyl-chinaldin-methylsulfat wurde aus Chinaldin und Dimethylsulfat in Benzol erhalten. [10])

10. β-Bromstyrol. [11])

100 g Zimtsäure in 500—600 g Chloroform werden unter Kühlung mit 108 g Brom in 60 ccm Chloroform rasch in 2—3 Portionen versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dibromid unter bedeutender Erwärmung ab und wird abgesaugt. Das Filtrat hinterläßt beim Eindampfen noch etwa 20 g öligen Rückstand, der ohne weiteres zur Darstellung von Bromstyrol mitbenutzt werden kann. Ausbeute etwa 200 g.

200 g Zimtsäuredibromid werden mit 1140 ccm 10%iger Sodalösung eine Stunde lang auf 100° C erhitzt; das gebildete β-Bromstyrol wird mittelst eines Scheidetrichters abgehoben, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt: 108° C / 20 mm oder 122° C / 30 mm. Ausbeute etwa 82 g.

11. α,α-Diphenyl-β-bromaethylen. [12])

90 g (½ Mol) α,α-Diphenylaethylen werden in ca. 500 ccm Benzol mit 80 g (½ Mol) Brom in 200 ccm Benzol versetzt. Die Lösung entfärbt sich sofort und es tritt Bromwasserstoffentwicklung auf. Zur Entfernung des Bromwasserstoffs kocht man eine Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt: 180-190° C/22 mm. Schmelzpunkt: 40° C. Ausbeute 130 g.

10) A. Bellefontaine, Dissertation, Bonn 1935, Seite 31.
11) J. V. Nef, Ann. 308, Seite 267.
12) E. Hepp, Ber. 7. 1411 (1874).

12. α,α-Dianisyl-β-bromaethylen. [13])

Man fügt zu einer Lösung von 24 g Dianisylaethylen in 200 ccm Benzol eine Lösung von 16 g Brom in 10 ccm desselben Lösungsmittels. Es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 84° C. Ausbeute quantitativ.

13. α,α-Dimethylaminodiphenyl-β-bromaethylen.

22 g (1/10 Mol) Dimethylaminodiphenylaethylen werden in 100 ccm Benzol mit 16 g (1/10 Mol) Brom in 50 ccm Benzol versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der aus wenig Alkohol umkristallisiert bei 180—181° C schmilzt. Bromwassertoffentwicklung ist nicht zu bemerken. An der Luft färbt sich die Substanz leicht violett.

Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, etwas schwerer in Eisessig und Chloroform und schwer löslich in Aceton; unlöslich in Aether und Benzol. In conc. Schwefelsäure orangestichig-gelb löslich; die Farbe schlägt nach kurzer Zeit in blaßgrün um.

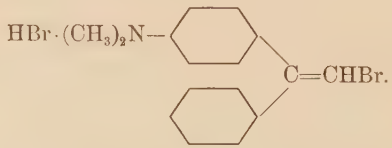
Analyse:

31,03 mg Subst. 56,90 mg CO_2; 12,67 mg H_2O.

Summenformel: $C_{16}H_{17}N_1Br_2$.

Berechnet: 50,14% C; 4,48% H.

Gefunden: 50,00% C; 4,60% H.



Zur Abspaltung des Bromwasserstoffs wird die Substanz in wenig Alkohol gelöst und mit einem Überschuß an Pyridin versetzt. Sofort scheiden sich farblose, nadelige Kristalle ab, die sofort rein sind. Sie lassen sich aus Pyridin und Wasser umkristallisieren und schmelzen bei 126—127° C mit violett-roter Schmelze. Am Licht und

13) P. Pfeiffer und R. Wizinger, Ann. 461, Seite 148.

an der Luft, schneller noch im Sauerstoff färbt sich die Substanz intensiv violett.

Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Aether und Alkohol; sehr leicht löslich in Benzol und Pyridin. In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orange-gelber Farbe, die nach kurzer Zeit einem blassen gelbgrün weicht.

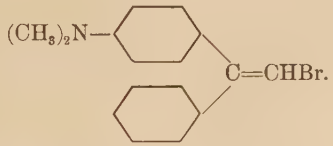
Analyse:

Summenformel: $C_{16}H_{16}NBr$.

31,94 mg Subst. 74,09 mg CO_2; 15,34 mg H_2O.

Berechnet: 63,57% C; 5,34% H.

Gefunden: 63,27% C; 5,34% H .



Mercuriacetat an Dimethylaminodiphenylaethylen.

1,2 g (1/200 Mol) Dimethylaminodiphenyaethylen in etwa 15 ccm Aceton wurden mit 1,6 g (1/200 Mol) Mercuriacetat in 10 ccm Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Die Lösung war intensiv orange. Nach einiger Zeit, schneller noch nach kurzem starkem Schütteln fiel ein farbloser Körper aus; die Lösung wurde ebenfalls farblos. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und mit Aceton und Aether gewaschen. Schmelzpunkt: 163—164° C. Ausbeute quantitativ.

Es wurde in wenig Chloroform heiß gelöst, filtriert und mit der gleichen Menge Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach einigen Tagen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Aceton und Aether gewaschen. Schmelzpunkt: 165° C. Durch mehrmaliges Umkristallisieren in der beschriebenen Weise stieg der Schmelzpunkt auf 168° C.

Unlöslich ist die Substanz in Wasser, Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Petrolaether, Benzin und Ligroin; löslich in Alkohol und Benzol. In conc. Schwefelsäure gelborange, aber nicht quantitativ löslich. Es tritt nämlich Zersetzung ein; die quecksilberhaltige Komponente bleibt ungelöst und die Lösung zeigt die Halochromie des Dimethylaminodiphenylaethylens. In 25%iger Salzsäure ist die Substanz heiß löslich; mit Ammoniak konnte aber nur Dimethylaminodiphenylaethylen wiedererhalten werden. In Eisessig orangefarben löslich; absorbiert im Violett und Blau. Essigsäureanhydrid gelb löslich. In diesen beiden Lösungsmitteln zersetzt sich die Additionsverbindung; das Absorptionsspektrum ist dem des reinen Aethylens in denselben Lösungsmitteln gleich. Sehr leicht löst sich die Substanz ferner in Pyridin (Zersetzung), Chloroform und Dioxan.
Analysenergebnisse (ausgeführt durch: I. G. Farben, Leverkusen):
Summenformel: $C_{18}H_{19}O_2NHg$.

Berechnet: 44,9% C; 3,98% H; 2,92% N; 41,7 % Hg.

Gefunden: 44,6% C; 3,95% H; 3,2 % N; 41,2 % Hg.
44,5% C; 4,1 % H; 3,0 % N; 41,30% Hg.[14])
41,62% Hg.[15])

Mercurichlorid an Methylendinaphtoxanthen.

5,88 g (1/50 Mol) Methylendinaphtoxanthen (Knipp'sches Aethylen) wurden in ca. 100 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 5,42 g (1/50 Mol) Mercurichlorid in Aether versetzt. Nach 14 Tagen hatten sich rotbraune Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und mit Benzol und Aether gewaschen wurden. Schmelzpunkt 212 bis 215° C; intensiv braunrote Schmelze. Ausbeute etwa 1,5 g. Die Substanz war sofort rein. Aus der Mutterlauge kristallisierte außer dem Additionsprodukt reines Knipp'sches Aethylen wieder aus.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol, Petroläther und Ligroin. Sehr schwer löslich ist die Substanz in Aether und Alkohol; leicht löslich in Aceton. Eisessig löst die Substanz nicht; in der Hitze tritt allmählich Zersetzung ein in Aethylen und Quecksilbersalz. In Schwefelsäure gelb löslich, gleichfalls unter Zersetzung.

Analysen:

1) 0,1835 g Subst. 0,1450 g AgCl (nach Carius)
2) 0,1455 g Subst. 0,3497 g $(HgJ_4)(Cu\ en_2)$.[16])

Berechnet für 1 Methylendinaphtoxanthen: 3 Mercurichlorid.
Summenformel: $C_{22}H_{14}OHg_3Cl_6$.
Berechnet: 19,30% Cl.; 54,35% Hg.
Gefunden: 19,55% Cl.; 54,13% Hg.

Mercuribromid an Methylendinaphtoxanthen.

Analog wurden 1,47 g (1/200 Mol) Methylendinaphtoxanthen (Knipp'sches Aethylen) in ca. 15 ccm Benzol mit 1,80 g (1/200 Mol) Mercuribromid in ca. 15 ccm Aceton versetzt. Nach 2 Tagen war ein

---

14) 0,0812 g Subst. 0,0388 g HgS.
15) 0,1053 g Subst. 0,0509 g HgS.
16) Quecksilberbestimmung nach: Z. f. anal. Chem. 77, Seite 336 (1929). (In der Angabe des log F ist dort ein Fehler unterlaufen: statt 0,30195-1 muß es 0,35195-1 heißen.)

nadelig-kristalliner Körper ausgefallen, der sofort rein war. Schmelzpunkt 188° C; intensiv braunrote Schmelze. Auch hier schied sich aus der Mutterlauge beim Eindampfen neben dem Additionsprodukt reines Knipp'sches Aethylen ab, das durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

In Wasser, Benzol und Benzolhomologen, Petrolaether und Ligroin ist die Substanz unlöslich. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Aceton und Nitromethan. In Säuren, Eisessig, Schwefelsäure etc. tritt Zersetzung ein in eine farblose Substanz und eine in Eisessig und conc. Schwefelsäure unlösliche quecksilberhaltige Verbindung, Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: Gelb.

Analysen:

1) 0,1330 g Subst. 0,2612 g (HgJ_4)($Cu\ en_2$).

2) 0,2222 g Subst. 0,1825 g AgBr (nach Carius).

Summenformel: $C_{22}H_{14}Hg_3Br_6$.

Berechnet: 43,81% Hg; 34,85% Br.

Gefunden: 44,18% Hg; 34,93% Br.

Mercurichlorid an α,α-Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

5,32 g (1/50 Mol) Tetramethyldiaminodiphenylaethylen wurden in etwa 250 ccm Aether gelöst und unter gutem Umschütteln mit einer Lösung von 5,42 g (1/50 Mol) Mercurichlorid in ca. 200 ccm Aether versetzt. Es wurde einige Tage stehen gelassen, filtriert und der intensiv blaue Niederschlag 5 Stunden am Rückflußkühler in Aether gekocht. Das Filtrat war farblos. Nach dem Absaugen wurde die Substanz im Soxhlet mit Chlorbenzol extrahiert, die blaue Lösung möglichst schnell mit Eis abgekühlt, durch Filtration von den abgeschiedenen Schmieren befreit und stehen gelassen. Nach 8—10 Tagen hatten sich schöne goldglänzende Blättchen abgeschieden. Ausbeute: 0,026 g. Die Hauptmenge blieb verharzt in der Filterhülle des Soxhlet zurück.

Analyse:

0,02578 g Subst. 0,01346 g AgCl (nach Carius)

Berechnet für 1 Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und 1 Mercurichlorid: $C_{18}H_{22}N_2HgCl_2$:

13,19% Cl.
Gefunden: 12,92% Cl.

Wegen der geringen Ausbeute konnten Löslichkeiten und Schmelzpunkt mit dieser reinen Substanz nicht mehr festgestellt werden. Auch ist es nicht gelungen die Substanz sonstwie umzukristallisieren.

In anderen Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen, wie z. B. Aceton-Benzol, Aether-Benzol, Aceton-Aether u. a. m. fiel ein noch unreines Produkt aus. In Aceton ist die Substanz am leichtesten und intensivsten blaufarbig löslich, doch konnte aus diesem Lösungsmittel nur ein klebriger, harziger Teer isoliert werden. In Tetrachloraethan ist die Substanz verhältnismäßig leicht löslich ohne wahrnehmbare Zersetzung. Durch Ausfällen mit Trichloraethylen konnte sie etwas reiner und vor allen Dingen einheitlich erhalten werden.

Bei 90° C ballt sich die Substanz zusammen, als ob sie bald sintern würde, aber dieser Zustand bleibt bestehen, bis die Substanz bei etwa 225° C restlos zersetzt und verkohlt ist. Bei noch höheren Temperaturen scheint das Mercurichlorid wegzusublimieren.

Unlöslich ist die Substanz in Wasser, Benzol und Aether. In Aceton, Eisessig und Alkohol ist sie unter teilweiser Zersetzung mit mehr oder weniger intensiver blauer Farbe löslich. In conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; ein farbloser Anteil, die quecksilberhaltige Komponente bleibt ungelöst.

Die aus Tetrachloraethan und Trichloraethylen umgefällte Substanz ist leicht zersetzlich; daher geben die Analysen kein einheitliches Bild:

Gefunden: 19,9% C; 1,9% H; 2,7% N; 55,5% Hg; 12,4% Cl.
20,1% C; 2,2% H; 2,75% N.

Wenn man den Rest von 7,05—7,6% nicht mitberücksichtigt, ergibt sich aus diesen Werten die Summenformel:

$$C_{16,7-17,1}\ H_{19,6-22,2}\ N_2\ Hg_{2,78-2,82}\ Cl_{3,57-3,63}.$$

(Die Mikroanalysen wurden ausgeführt durch d. Org. Analyt. Laborat. der I. G. Farben, Leverkusen.)

Tetraaethyldiaminodiphenylaethylen und Mercurichlorid.

6,44 g (1/50 Mol) Tetraaethylendiaminodiphenylaethylen in 300 ccm Aether wurden mit einer Lösung von 5,42 g (1/50 Mol) Mercurichlorid in Aether versetzt. Nach einigen Tagen hatten sich mikroskopisch kleine dunkelblaue Kristalle mit violettem Oberflächenglanz abgeschieden; die Lösung war weitgehend farblos.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Benzol und Aether; teilweise und unter Zersetzung löslich ist sie in Alkohol, Eisessig, Aceton und Tetrachloraethan. Die Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure ist grünstichig gelb; ein farbloser Rückstand bleibt ungelöst.

Analysenergebnisse (ausgeführt durch Organ. Analyt. Laborat. der I. G. Farben, Leverkusen):

Gefunden:	% C;	% H;	% N;	%Cl;	% Hg;
	23,7;	2,55;	2,8;	11,5;	50,9;
	23,65;	2,7;	2,75;		50,57;[16])
					50,78;[17])

Die Substanz war zur Zeit der Analyse schon etwas zersetzt. Doch auch bei unzersetzter Substanz scheint die Analyse dieselben Ergebnisse zu zeigen. Die Werte [18]) und [17]) sind sofort nach der Darstellung gefunden.

Mercurichlorid und Trimethylmethylenindolenin (Fischer'sche Base)

5,42 g (1/50 Mol) Mercurichlorid wurden in etwa 200 ccm Wasser gelöst, filtriert und tropfenweise mit einer Lösung von 3,46 g (1/50 Mol) Trimethylmethylenindolenin in etwa 100 ccm Aceton versetzt und jeweils kräftig durchgeschüttelt. Sofort fiel ein schwach rosa gefärbter, voluminöser, flockiger Niederschlag aus. [18]) Die Ausbeute wurde mit 8,57 g oder 98%, bezogen auf die Summe der Aus-

16) 0,2042 g Subst. 0,1198 g HgS.

17) 0,2054 g Subst. 0,1210 g HgS.

18) E. Fischer stellte zur Charakterisierung des Trimethylmethylenindolenins eine nicht weiter beschriebene Additionsverbindung von Mercurichlorid und Trimethylmethylenindolenin dar, indem er eine wäßrige Emulsion von Trimethylmethylenindolenin mit einer wäßrigen Lösung von Mercurichlorid schüttelte. Analysenangaben fehlen ebenfalls.

gangsmaterialien bestimmt. Mit gleichem Erfolg kann der Stoff aus jedem anderen Lösungsmittel erhalten werden. Das reinste Produkt wurde folgendermaßen dargestellt:

1,73 g (1/100 Mol) frischdestillierte, farblose Fischer-Base wurden in etwa 200 ccm Aceton und Aether (1 : 1) gelöst und mit einer Lösung von 2,72 g (1/100 Mol) Mercurichlorid in ca. 200 ccm derselben Lösungsmittelkombination unter kräftigem Umschütteln tropfenweise versetzt. Der anfangs amorphe Niederschlag wurde nach 2—3-stündigem Kochen am Rückflußkühler feinkristallin.

Der Schmelzpunkt ist bei dem trotzdem noch nicht ganz reinen Produkt unscharf. Es wurden 3 Substanzen von verschiedenen Darstellungen untersucht.

1) Mit destillierter Fischer-Base hergestelltes Produkt. Bei 113° C Sintern; um 135° C wird die Substanz braun und schmilzt gegen 145° C mit klarer, intensiv roter Schmelze.
2) Ein aus Nitromethan-Aether umgefälltes Produkt. Um 116° C Sintern; um 135° C schwach rosa werdend und bei 145° C intensiv rote Schmelze.
3) Ein langsam aus Nitromethan und Benzol umgefälltes Produkt.
   Bei 104° C Sintern; um 135° C schwach braun werdend und klare Schmelze; gegen 160° C intensive Rotfärbung der Schmelze.

Unlöslich ist die Substanz in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Anisol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzin und Petrolaether. In conc. Schwefelsäure ist sie farblos, aber nicht quantitativ löslich; die quecksilberhaltige Komponente bleibt ungelöst. In Eisessig leicht löslich mit schwach roter Farbe, ebenfalls in Essigsäureanhydrid. Aus diesen Lösungsmitteln konnte das Produkt aber, sei es durch Eindampfen bei gewöhnlichem Druck, oder im Vakuum, oder durch Ausfällen mit einem anderen Lösungsmittel nicht wieder erhalten werden. Es trat Zersetzung ein.

In Pyridin ist die Substanz außerordentlich leicht löslich. Durch Zusatz von Wasser bis zur Trübung und nachheriges Erhitzen auf 40-50° C konnte nach dem Erkalten ein nadelig-kristallines Produkt erhalten werden. Die Analysen zeigten aber, daß es sich hier wie bei den unter den gleichen Umständen umkristallisierten Additionsverbindungen von Mercurichlorid an Dimethylaminodiphenylaethylen und Tetramethyldiaminophenylaethylen um ein pyridinhaltiges Mercurichlorid handelte, das im Laufe von einigen Wochen im Vakuum über Schwefelsäure das Pyridin verlor und in ein amorphes Mercurichlorid zerfiel. [19])

Unter teilweiser Zersetzung ist die Substanz löslich in Acetonitril, Benzonitril und anderen aromatischen Nitrilen; etwas leichter, doch stärker zersetzlich in Tetrachloraethan. In Nitromethan ist sie unterhalb 50° C am wenigsten der Zersetzung unterworfen und noch ziemlich leicht löslich. Hieraus konnte die Substanz, wenn auch amorph, so doch wiedererhalten werden. Das Versetzen mit Aether muß ganz vorsichtig geschehen, widrigenfalls nur ein klebrig-schmieriges bis öliges Produkt resultiert. Dasselbe trifft zu, wenn der Aether nicht ganz trocken ist.

Wurde das Anlagerungsprodukt von Mercurichlorid an Fischer-Base in Pyridin ca. 10 Stunden am Steigrohr auf Siedetemperatur (117° C) erhitzt, so schieden sich Tröpfchen von metallischem Quecksilber ab, und es entstand ein Niederschlag von durch metallischem Quecksilber schwarz gefärbtem Mercurichlorid. Die Abscheidung verlief nicht quantitativ. Das entsprechende Oxydationsprodukt konnte nicht gefaßt werden.

Zehn Stunden in Glykol gekocht (Siedetemperatur 198° C), bildete sich ebenfalls ein durch metallisches Quecksilber schwarz gefärbter Niederschlag von Kalomel. Die Reduktion verlief weit quantitativer. Die filtrierte Lösung war intensiv rot gefärbt und auf Zusatz von Wasser fiel ein roter amorpher Niederschlag aus, der in alkoholischer Lösung oder in Eisessig die Absorption des roten Farb-

19) Gmelin Kraut, V. II. 2. Hälfte, Seite 920.

stoffes zeigt, der sich bei längerem Stehenlassen von Fischer-Base bildet. (Wahrscheinlich Indoleninrot oder Astraphloxin.)

Auch in Anilin wurde das Rohprodukt 10—12 Stunden am Steigrohr erhitzt (Siedetemperatur 182° C). Es trat quantitative Abscheidung des Quecksilbers ein. (5,00 g Anlagerungsprodukt in 40 ccm Anilin lieferten 2,45 g Quecksilber, oder 49%, was mit dem analytisch bestimmten Quecksilbergehalt des Rohproduktes übereinstimmt. In der Lösung war mit Schwefelwasserstoff kein Quecksilber mehr nachweisbar.) Die Lösung war intensiv braun gefärbt, und aus ihr ließ sich Anilinchlorhydrat isolieren.

Weit weniger quantitativ verlief die Reduktion in Nitrobenzol als Lösungsmittel; die Lösung war auch braun gefärbt, doch war das abgeschiedene Quecksilber nicht so schön kompakt und auch nicht rein.

Analysenergebnisse: (Mikroanalysen ausgeführt durch I. G. Farben, Leverkusen):

Gefunden:

20,55% C; 2,55% H; 2,0% N; 57,7% Hg; 10,2% Cl.

20,7 % C; 2,5 % H; 2,0% N; 57,9% Hg.

Unter Nichtberücksichtigung der fehlenden 6,7—7,0% errechnet sich daraus die Summenformel:

$$C_{12,0-12,1}\, H_{17,3-17,}\, N_1\, Hg_{2,0}\, Cl_{2,0}.$$

Das Rohprodukt zeigte folgende Analysendaten:

1) 0,1284 g Subst. 0,1372 g AgCl (nach Carius).
2) 0,0819 g Subst. 5,40 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung.
3) 0,1031 g Subst. 4,488 ccm n/10 $AgNo_3$-Lösung.
4) 0,1539 g Subst. 0,3358 g $(HgJ_2)(Cu\ en_2)$.

Für eine Addition 1:1 berechnet sich:

45,1% Hg und 15,78% Cl.

Gefunden:
1) 14,9 % Cl.
2) 16,13% Cl.
3) 15,34% Cl.
4) 49,0% Hg.

Zur Umkristallisation aus flüssigem Schwefeldioxyd wurde folgender Umweg begangen:

Das Rohprodukt wurde in Nitrobenzol aufgeschlämmt und diese Aufschlämmung unter Eiskühlung mit trockenem Schwefeldioxyd gesättigt. Es wurde möglichst kalt filtriert und 8—10 Tage ruhig stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich schöne taflige Kristalle abgeschieden. Zur Reinigung wurden dieselben in ganz wenig Alkohol gelöst, mit Tierkohle erwärmt und filtriert. Zu der Lösung wurde ganz allmählich unter gutem Umschütteln Aether gegeben, bis keine Fällung mehr auftrat. Der erst amorphe Niederschlag wurde nach einigem Stehen kristallin. Schmelzpunkt 203° C.

Löslich ist die Substanz in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Schwefelsäure (auch farblos) und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Aether und Benzol und Benzolhomologen.

Analysen: (ausgeführt durch I. G. Farben, Uerdingen).

1) 6,600 mg Subst. 12,670 mg CO_2; 3,815 mg H_2O.
2) 5,323 mg Subst. 10,262 mg CO_2; 2,925 mg H_2O.
3) 4,127 mg Subst. 0,188 ccm N_2 / 21° C / 754 mm.
4) 5,352 mg Subst. 0,235 ccm N_2 / 21° C / 754 mm.
5) 13,0% S; (ausgeführt durch I. G. Farben, Leverkusen).

Berechnet für: Fischer-Base SO_2 $2H_2O$:

	% C	% H	% N	% S	% O
	52,70	6,76	5,13	11,75	23,41
Gefunden:	52,35	6,46	5,23	13,0	22,96
	52,57	6,14	5,06		23,23

Mercuribromid und Trimethylmethylenindolenin.

3,60 g (1/100 Mol) Mercuribromid in etwa 100 ccm Aceton-Aether (1:1) wurden unter kräftigem Umschütteln zu einer Lösung von 1,73 g (1/100 Mol) frisch destillierter Fischer'scher Base in ca. 70 ccm derselben Lösungsmittelkombination gegeben. Es fiel ein farbloses bis schwach gelblich gefärbtes Produkt aus, das mit Aceton und Aether gewaschen wurde. Man kann die Verbindung auch darstellen, indem man eine wässrige Lösung von Mercuri-

bromid mit einer wässrigen Emulsion von Fischer-Base durchschüttelt. Ausbeute sehr gut. Schmelzpunkt unscharf um 135° C; intensiv dunkelrote Schmelze.

Die Substanz zeigt fast dieselben Löslichkeiten wie die analoge Mercurichloridadditionsverbindung. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird sie, wenn überhaupt, dann nur unter Zersetzung gelöst. In Schwefelsäure, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin [20]) tritt sogar völlige Zerstörung der Anlagerungsverbindung ein.

Analysenergebnisse: (Mikroanalysen ausgeführt durch I. G. Farben, Leverkusen):

Gefunden:

21,0% C; 2,25% H; 1,8 % N; 46,6% Hg; 25,15% Br.
20,7% C; 1,95% H; 1,95% N;

Unter Nichtberücksichtigung der fehlenden 3,2-3,65% errechnet sich daraus die Summenformel:

$$C_{12,4-13,6}\ H_{14,0-17,4}\ N_1\ Hg_{1,6-1,8}\ Br_{2,3-2,5}.$$

Die Analysenwerte kommen dem Verhältnis: $2C_{12}H_{15}N : 3HgBr_2$ am nächsten.

Mercurijodid und Trimethylmethylenindolenin.

Eine Suspension von reinstem Mercurijodid [21]) wurde in den verschiedensten Lösungsmitteln mit Fischer-Base geschüttelt und stehen gelassen. Es war keine wesentliche Veränderung bemerkbar. Wurde aber etwa 1 mg Kaliumjodid zugesetzt, so löste sich das Mercurijodid beim Umschütteln mit Fischer-Base in Aceton leicht und schnell auf. Die Lösung wurde möglichst rasch filtriert und schon nach wenigen Sekunden schieden sich schöne gelb gefärbte Kristalle ab, die mit Aceton und Aether gewaschen wurden. Bei dem käuflichen Mercurijodid (Merck: p. a.) war der Kaliumjodidzusatz nicht

20) In Pyridin bildet sich das in Gmelin Kraut V. II, Seite 949 beschriebene Additionsprodukt: 3 $HgBr_2$ 2 Pyridin vom Schmelzpunkt: 134° C.

21) Zur Darstellung des Mercurijodids wurde eine wäßrige Lösung von Mercurichlorid mit der berechneten Menge Kaliumjodid versetzt und der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether ausgekocht.

notwendig. Am Licht, langsam auch im Dunkeln färbt sich die Substanz zinnoberrot. Vielleicht tritt Zersetzung ein unter Bildung von Mercurijodid. Der Schmelzpunkt ändert sich, soweit sich das bei der Unschärfe überhaupt feststellen läßt, nicht bei dieser Zersetzung.

Von 110° C an geht die Substanz über Grau nach Schwarz über und schmilzt gegen 142° C zu einer intensiv dunkelroten Schmelze.

Die Substanz kann aus Eisessig oder Benzylalkohol umkristallisiert werden, wird aber wegen der Zersetzung bei höherer Temperatur nicht reiner; im Gegenteil, Farbe, Aussehen und Kristallform sind weniger schön.

Unlöslich ist die Substanz in Wasser, Salzsäure, Alkohol, Aceton, Aether, Eisessig, Essigsäureanhydrid (in den beiden letztgenannten; heiß etwas löslich), Benzol, Benzolhomologen, Chlorbenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Benzin, Petrolaether, Schwefelkohlenstoff, Acetonitril, Nitromethan, Nitrobenzol, Aethylenbromid, Glykol und Glycerin. Wenig löslich ist sie in Benzylalkohol; leicht löslich in Pyridin, doch tritt Zersetzung ein. In Schwefelsäure farblos löslich; beim Versetzen mit Wasser: HgJ_2-Abscheidung.

Analysenergebnisse: (Mikroanalysen ausgeführt durch I. G. Farben, Leverkusen.):

Gefunden:

18,4% C; 1,9% H; 2,1% N; 34,65% Hg; 39,3% J
18,2% C; 1,9% H; 1,9% N.

Unter Nichtberücksichtigung der fehlenden 4,05% errechnet sich die Summenformel:

$$C_{12}\,H_{12,5-12,6}\,N_{1,1-1,2}\,Hg_{1,4}\,J_{2,4-2,5}.$$

Die Analysenergebnisse kommen dem Verhältnis: 2 $C_{12}H_{15}N$: 3 HgJ_2 am nächsten.

Mercurisulfat an Trimethylmethylenindolenin.

(Mercurisulfat ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln nicht unzersetzt löslich.)

2,96 g (1/100 Mol) Mercurisulfat wurden in einer Lösung von

1,73 g (1/100 Mol) Fischer-Base in ca. 20 ccm Aceton aufgeschlämmt und stehen gelassen. (Es wurde täglich öfter durchgeschüttelt.) Schon nach drei Tagen war das sich nicht lösende Mercurisulfat eine kompakte Masse geworden. Nach 10 Tagen hatten sich am Rande des Kölbchens halbkugelförmige, amorphe Reaktionsprodukte abgeschieden. Es wurde etwa 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht: etwa die Hälfte des Mercurisulfats war gelöst, die Lösung intensiv rot. Ein öliger Teer blieb als Bodensatz. Dann wurde 5 mal je fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Lösung abgegossen, erkalten lassen, und von Neuem verwandt. Von der Reaktionsmasse blieb nur sehr wenig schwarz gefärbter Rest zurück.

Das Extrahierte wurde abermals einige Stunden gekocht und dann der Kristallisation überlassen. Nach einigen Tagen hatten sich farblose, sternförmig angeordnete Nadeln abgeschieden, die bei 92 bis 95° C schmolzen. Aus wässrigem Aceton mehrmals umkristallisiert: Schmelzpunkt: 96° C.

Löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton, Alkohol, und leicht in Wasser. In conc. Schwefelsäure farblos löslich.

Unlöslich ist die Substanz in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aether.

Mikroanalysen, ausgeführt durch I. G. Farben, Leverkusen:

Berechnet für: 2 $C_{12}H_{15}N:H_2SO_4:HgSO_4:6H_2O$;

C	H	N	Hg	S	O
33,1%;	5,1%;	3,2%;	23,1%	7,3%;	28,1%.

Gefunden:

32,6%;	5,6%;	3,5%;	22,4%;	6,95%	etwa:
32,8%;	5,2%;	3,3%;			29,4%

Es liegt also anscheinend ein Doppelsulfat der Fischer'schen Base mit Quecksilber und 6 Wasser vor, das in seiner Zusammensetzung an die Schönite $Me^{I}_2\,Me^{II}\,(SO_4)_2 . 6H_2O$: erinnert.

Mercurosulfat und Trimethylmethylenindolenin.

9,93 g (1/50 Mol) Mercurosulfat wurden in ca. 50 ccm Aceton mit 3,46 g (1/50 Mol) Trimethylmethylenindolenin in 50 ccm Aceton versetzt und das Ganze mehrere Stunden am Rückflußkühler er-

hitzt. Dabei schied sich feinverteiltes Quecksilber ab. Der nicht in Lösung gegangene Kristallbrei wurde fraktioniert extrahiert, wie beim Additionsprodukt von Mercurisulfat an Trimethylmethylenindolenin beschrieben. Es resultierten fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 92° C, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 95° C schmolzen. Das Additionsprodukt erwies sich als identisch mit dem Additionsprodukt von Mercurisulfat an Trimethylmethylenindolenin. Das Mercurisulfat dürfte im Sinne folgender Gleichung disproportioniert worden sein:

$$Hg_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + Hg.$$

Das entstandene $HgSO_4$ hat dann mit der Fischer'schen Base reagiert.

Mercurinitrat und Trimethylmethylenindolenin.

9,37 g (1/50 Mol) Mercurinitrat ($Hg(NO_3)_2 . 8H_2O$) wurden in etwa 40 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit 3,46 g (1/50 Mol) Trimethylmethylenindolenin in 50 ccm Aceton versetzt. (Es ist darauf zu achten, daß die Mercurinitratlösung nicht wärmer als 18—20° C ist, da sonst ein grauschwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber abgeschieden wird. Auch dann läßt sich die Quecksilberabscheidung nicht ganz vermeiden). Es wurde filtriert und der Ansatz offen stehen gelassen. Nach 14 Tagen begann die Abscheidung großer, schön ausgebildeter, schwach rosa gefärbter Kristalle.

Bei 172° C beginnt die Substanz zu sintern unter schwacher Rotfärbung und schmilzt bei 190° C zu einer intensiv roten Schmelze.

Unlöslich ist die Substanz in Aceton, Benzol und Aether, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. In letzterem Lösungsmittel löst sie sich mit intensiv gelber Farbe. Beim Versetzen mit Wasser bleibt die Gelbfärbung bestehen. In conc. Schwefelsäure farblos löslich. Die quecksilberhaltige Komponente bleibt kalt ungelöst!

Die Analyse (ausgeführt durch die I. G. Farben, Leverkusen) ergaben die Summenformel:

$$C_{24,2-24,3}\ H_{31,7-32,0}\ N_{3,84-3,87}\ Hg\ O_{6,5}$$

Für: $C_{24}H_{30}N_4HgO_6$ (2 Fischer-Base $Hg(NO_3)_2$) berechnen sich:

C	H	N	Hg	O
42,9%;	4,5 %;	8,36%;	29,9 %	14,3%.
Gefunden:				
42,7%;	4,75%;	7,95%;	29,4%;	15,1%.
42,8%;	4,7 %;	7,9 %;	29,68%;[22])	15,2%.
			29,50%;[23])	

Eine wässrige Lösung des Additionsprodukts von Mercurinitrat an Trimethylmethylenindolenin wurde mit einer wässrigen Lösung von Natriumperchlorat versetzt. Sofort fiel ein farbloser mikrokristalliner Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop feine Kristallstruktur erkennen läßt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol wurde im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt um 240° C unter Schwarzfärbung und Zersetzung.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform; schwer löslich in Alkohol unter leichter Rotfärbung der Lösung. In Eisessig ist sie nur in der Hitze löslich, scheidet sich aber beim Erkalten nicht wieder ab. In conc. Schwefelsäure farblos löslich.

Die Substanz stellt zweifellos das Perchlorat der Fischer'schen Base: 2 $C_{12}H_{15}N : Hg(ClO_4)_2$ dar:

Berechnet für obige Verbindung: 9,40% Cl;
Gefunden: 9,10% Cl.[24])

Mercurichlorid an methoxyliertes Trimethylmethylenindolenin.

Die Darstellung erfolgte analog der auf Seite 52 beschriebenen Darstellung für das Additionsprodukt von Mercurichlorid an Trimethylenindolenin:

2,03 g (1/100 Mol) frisch destilliertes Methoxy-Trimethylmethylenindolenin wurden in 100 ccm Aceton + Aether 1 : 1) gelöst und mit einer filtrierten Lösung von 2,72 g (1/100 Mol) Mercurichlorid in 100 ccm derselben Lösungsmittelkombination versetzt. Sofort fiel ein farbloser bis schwach gelblich gefärbter Stoff

22) 0,1222 g Subst. 0,1587 g $(HgJ_4)(Cu\,en_2)$.
23) 0,3005 g Subst. 0,1026 g HgS.
24) 0,0889 g Subst. 0,0249 g AgCl.

aus, der mit Aceton und Aether gewaschen wurde. Umkristallisieren gelang nicht. Die Löslichkeiten und anderen Eigenschaften stimmen mit denen des schon vorher erwähnten Produkts überein. Schmelzpunkt: 146—148° C; dunkelrote Schmelze.

Die Analysen (ausgeführt durch I. G. Farben, Leverkusen) ergaben die Summenformel:

$$C_{12.6-13,5}\ H_{17,7-18.0}\ N_1\ Hg_{1,04-1,15}\ Cl_{2,03-2,15}\ O_{3,3}.$$

Gefunden:

C	H	N	Hg	Cl.
29,1 %;	3,2 %;	2,5 %;	40,4 %;	13,7 %.
29,3 %;	3,5 %;	2,7 %		13,9 %.

Die schwankenden Analysendaten deuten auf eine Zusammensetzung: 1 $C_{13}H_{17}ON{:}HgCl_2$.

Mercuribromid und Methoxy-Trimethylmethylenindolenin.

Analog der Vorschrift auf Seite 56 wurden 2,03 g (1/100 Mol) frisch destilliertes Methoxy-Trimethylmethylenindolenin in 100 ccm Aceton + Aether (1 : 1) mit 3,60 g (1/100 Mol) Mercuribromid in derselben Lösungsmittelkombination versetzt und die Reaktionsmasse eine halbe Stunde am Rückflußrohr gekocht. Der Körper, der nicht umzukristallisieren ist, wurde mit Aceton und Aether gewaschen und zur Befreiung von überschüssigem Mercuribromid oder evtl. auch von überschüssiger Methoxyl-Fischer-Base eine Stunde mit Aceton am Rückflußkühler extrahiert.

Auch hier stimmen die Löslichkeiten mit dem analogen Additionsprodukt des Trimethylmethylenindolenin überein.

Schmelzpunkt: 146—148° C; intensiv dunkelrote Schmelze.

Die durch die I. G. Farben, Leverkusen, ausgeführten Mikroanalysen charakterisierten die Verbindung wie folgt:

Gefunden:

C	H	N	Hg	Br.
27,4 %;	2,9 %;	2,1 %	34,8 %;	20,65%.
27,7 %;	3,15%;	2,2 %;		

Daraus errechnet sich die Summenformel:

$$C_{14,6-15,2}\ H_{19,2-19,9}\ N\ Hg_{1,1-1,2}\ Br_{1,65-1,7}\ O_{4,6-5,0}.$$

Die schwankenden Analysendaten sprechen für eine Zusammensetzung: $1C_{13}H_{17}ON:1HgBr_2$.

Mercurijodid und Methoxy-Trimethylmethylenindolenin.

4,54 g (1/100 Mol) Mercurijodid wurden in ca. 10 ccm Aceton aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 2,03 g (1/100 Mol) frisch destilliertem Methoxy-Trimethylmethylenindolenin in 10 ccm Aceton versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Im Gegensatz zu der auf Seite 57/58 beschriebenen Reaktion zwischen Mercurijodid und Trimethylmethylenindolenin löste sich hier das Mercurijodid nicht. Es verwandelte sich gleich in ein gelbes kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 166° C. Sehr vorsichtig aus Acetonitril umkristallisiert — es darf keinesfalls zu hoch erhitzt werden; auch muß das Acetonitril sehr rein und wasserfei sein — resultiert ein Produkt, das bei 118° C schmilzt.

Unlöslich ist die Substanz in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Benzolhomologen, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Schwer löslich, doch zersetzlich in Säuren (farblos) Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Acetonitril, Nitromethan, Nitrobenzol, Anilin, Essigsäureaethylester, Glykol, Benzylalkohol, Dioxan, Trichloraethylen, Tetrachloraethan. In Pyridin ist sie sehr leicht, doch unter quantitativer Zersetzung löslich.

Analysenergebnisse (ausgeführt durch: Organ. analyt. Laborat. d. I. G. Farben, Leverkusen):
Gefunden:

C	H	N	Hg	J
24,4 %;	2,85 %;	2,1 %;	21,5 %;	37,4 %.
24,6 %;	2,9 %;	2,3 %;	28,12 %; [25])	

Auch hier machen die Analysenergebnisse eine Zusammensetzung $1C_{17}H_{13}ON:1HgJ_2$ wahrscheinlich.
Berechnet:

23,2 %;	2,8 %;	2,1 %;	29,7 %;	37,5 %.

25) 0,1204 g Subst. 0,1506 g $(HgJ_4)(Cu\,en_2)$.

N-Methyl-α-methylen-dihydrochinolin und Mercurichlorid.

N-Methyl-chinaldin-methylsulfat wird in Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit sehr verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Die N-Methylchinaldinmethylenbase scheidet sich sofort in der wässrigen Schicht als dichter schlammiger Niederslchag ab und kann durch öfteres Ausschütteln mit Aether oder Benzol aus dieser entfernt werden. (Das Arbeiten in Benzol empfiehlt sich nicht, da die verwendeten Quecksilbersalze darin nicht löslich sind und auch in Benzol die Polymerisation der Chinaldimethylenbase wesentlich schneller verläuft.) Die mit Calciumchlorid getrocknete aetherische Lösung wird solange mit einer aetherischen oder acetonischen Lösung von Mercurichlorid versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton und Aether gewaschen Schmelzpunkt: 226° C. Das Produkt läßt sich aus reinstem Acetonitril, besser noch aus fast siedendem, trockenem Glykol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisieren, Schmelzpunkt: 228° C; intensiv dunkelrote Schmelze. Das Produkt ist, wenn auch sehr schwer, löslich in Aceton. In Wasser ebenfalls schwer, doch unter teilweiser Zersetzung löslich. Unlöslich ist die Substanz in Aether, Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform etc. In Eisessig mit schwach violett-roter Farbe löslich, aber unter Zersetzung. In conc. Schwefelsäure farblos, doch auch unter Zersetzung löslich.

Analysenergebnisse (ausgeführt durch d. Organ. analyt. Laborat. d. I. G. Farben, Leverkusen):

Berechnet für: $C_{11}H_{11}N$:HCl:$HgCl_2$:

C	H	N	Hg	Cl.
28,39%;	2,60%;	3,02%;	43,12%;	22,85%.

Gefunden:

28,65%;	2,65%;	2,9 %;	42,7 %;	22,1%.
28,4 %;	2,6 %;	2,7 %.		

N-Methyl-α-methylen-dihydrochinolin und Mercuribromid.

Die Darstellung erfolgte genau so wie vorseits für die entsprechende Additionsverbindung des Mercurichlorids angegeben wurde. Der Ansatz wurde etwa zwei Stunden am Rückflußkühler

gekocht, abgesaugt und mit Aceton und Aether gewaschen. Schmelzpunkt: 196° C; violettrote Schmelze. Es ist nicht gelungen, die Substanz umzukristallisieren.

Die Substanz ist ohne Zersetzung in keinem Lösungsmittel löslich.

Die Analyse des Rohprodukts bietet wenig Anhaltspunkte über das Additionsverhältnis:

(Ausgeführt durch I. G. Farben, Leverkusen):

Gefunden:

C	H	N	Hg	Br.
12,6 %;	1,3 %;	2,0 %;	47,4 %;	28,35%.
12,4 %;	1,15%;	1,85%;		

An 100% fehlen: 7,35—9,25%.

Aus diesen Werten errechnet sich die Summenformel:

$C_{7,35-7,8}\ H_{8,65-9,0}\ N\ Hg_{1,67-1,8}\ Br_{2,48-2,7}$.

Die Analyse dieser Verbindung bereitete sehr große Schwierigkeiten (Unkontrollierbare Verluste von 7—9%).

β-Bromstyrol und Natriumamalgam.

18,3 g (1/10 Mol) β-Bromstyrol und etwa 120 g 1,5%iges Natriumamalgam (ca. 0,5—1 Atom Na Überschuß) wurden 24—30 Stunden in etwa 50 ccm Toluol und 10 ccm Essigsäureaethylester am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Erkalten fast erstarrte Kolbeninhalt wurde einige Male mit Benzol ausgezogen und das Lösungsmittel verdampft (die Reste im Vakuum). Es hinterblieb ein Öl, das in einer Eis-Kochsalz-Mischung nicht erstarrte und aus dem im Eisschrank nach 14 Tagen kein Körper ausgefallen war. Durch Extraktion mit Lösungsmitteln war es auch nicht zu reinigen. Schließlich wurde eine Vakuumdestillation durchgeführt. Der Vorlauf bestand größtenteils aus Styrol und die Hauptmenge lieferte unverändertes Bromstyrol zurück. Der Nachlauf konnte nicht weiter identifizert werden. Der in Benzol nicht lösliche Rückstand erwies sich als Natriumbromid.

α,α-Diphenylvinyl-β-bromid und Natriumamalgam.

26 g (1/10 Mol) α,α-Diphenylvinyl-β-bromid und etwa 150 g

1,5%iges Natriumamalgam (ca. 0,5—1,5 Atome Na Überschuß) wurden in einem Gemisch von 50 ccm Toluol und 10 ccm Essigsäureaethylester etwa 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in gleicher Weise wie beim vorigen Versuch. Weder durch Ausfrierenlassen bei —10° C im Eisschrank, noch durch Vakuumdestillation oder durch Extraktion mit den verschiedensten Lösungsmitteln konnte ein quecksilberhaltiges Produkt erhalten werden. Wie aus den nächsten Umsetzungen ersichtlich ist, hat das Natrium des Amalgams mit dem Essigsäureaethylester unter Wasserstoffentwicklung reagiert. Dieser Wasserstoff in statu nascendi reduzierte das Vinylbromid zum freien Aethylen und der sich bildende Bromwasserstoff wurde von überschüssigem Natrium zu Natriumbromid neutralisiert. Das Destillat, ein farbloses Öl, zeigte mit Schwefelsäure die gelbe Halochromie des Diphenylaethylens. Es besaß denselben Siedepunkt wie Diphenylaethylen.

α,α-Di-p-Anisyl-viny-β-bromid und Natriumamalgam.

6,4 g (1/50 Mol) α,α-Di-p-Anisyl-vinyl-β-bromid und ca. 50 g 1,5%iges Natriumamalgam (bedeutender Überschuß an Na) wurden 30 Stunden am Rückflußkühler in Toluol-Essigsäureaethylester im Sieden gehalten. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels resultierte, war zwar ölig, aber im Eisschrank fiel nach etwa 10 Tagen bei —10° C ein kristallines Produkt aus, das durch Filtration von dem Öl getrennt werden konnte. Nach mehrmaligem Unkristallisieren aus Eisessig resultierte ein bei 140° C schmelzender Körper, der mit Dianisylaethylen identisch ist. (Mischschmelzpunkt mit reinem Dianiylaethylen (141° C) betrug: 138° C.) Es hat also Reduktion des Dianisylvinylbromids zu Dianisylaethylen stattgefunden.

α,α-Dimethylaminodiphenylvinyl-β-bromid und Natriumamalgam.

3,0 g (ca. 1/100 Mol) Dimethylaminodiphenylvinyl-β-bromid und 1—2%iges Natriumamalgam (etwa 1 Atom Na Überschuß) wurden unter den bekannten Bedingungen reagieren gelassen. Der Reaktionsverlauf unterschied sich durch nichts von den schon beschrie-

benen Reaktionen. Neben undefinierbaren öligen Reaktionsprodukten wurde nur das Dimethylaminodiphenylaethylen vom Schmelzpunkt 56° C erhalten.

Styryl-β-mercuribromid.

2,5 g Magnesiumspäne werden mit einem Körnchen Jod versetzt und über der freien Flamme solange erhitzt, bis der ganze Kolbeninhalt violett gefärbt ist. Nach dem Erkalten gibt man etwa 30 ccm Aether und 4—5 Tropfen Brombenzol zu und bringt die Reaktion durch Erwärmen in Gang. Sodann gießt man die Lösung vorsichtig unter Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit vom Magnesium ab und ersetzt sie durch eine solche von 18 g Bromstyrol in 50 ccm Aether. Wegen der Trägheit, mit der das Magnesium — besonders in so kleinen Ansätzen — mit dem Styrylbromid reagiert und wegen der geringen Wärmekapazität des Ansatzes muß dauernd auf der Siedetemperatur des Aethers gehalten werden, damit die Raktion in Gang bleibt.

Sobald alles Magnesium umgesetzt ist, oder die Reaktion sonst aus irgend einem Grunde aufhört, gießt man die Lösung vom unverbrauchten Magnesium ab und versetzt unter guter Kühlung portionsweise mit einer Aufschlämmung von etwa 20 g Mercuribromid in etwa 50—80 ccm Aether. Nach zweistündigem Erhitzen wird mit Wasser und Eis zersetzt. Aus dem ausgefallenen Niederschlag läßt sich durch Extrahieren mit Aceton das Styryl-β-mercuribromid gewinnen, das aus Aceton umkristallisiert bei 196—197° C schmilzt.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Eisessig. In Benzol, Aether und Aceton ist sie leicht und in Chloroform schwer löslich. Halochromie in conc. Schwefelsäure: gelb.

Analysenergebnisse: (Ausgeführt d. Organ. Analyt. Laborat. der I. G. Farben, Leverkusen):

Berechnet für: C_8H_7HgBr:

C	H	Hg	Br
25,05%;	1,84%;	52,30%;	20,81%.

Gefunden:

25,7 %; 2,0 %; 51,65%;
25,45%; 2,1 %;

Aus der aetherischen Lösung läßt sich durch Verdampfenlassen, Aufnehmen mit Aceton und nochmaliges Umkristallisieren in der beschriebenen Weise ein Produkt gewinnen, das schließlich bei 145° C schmilzt.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, Aceton, Eisessig, Acetonitril und Chloroform; schwer löslich in Alkohol. Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure: gelb.

Die Mikroanalysen (ausgeführt durch die I. G. Farben, Leverkusen) ergaben:

C	H	Hg
44,5 %;	3,35%;	36,25%.
44,2 %	3,45%.	

Halogen konnte in zwei Bestimmungen nicht nachgewiesen werden, obwohl die Beilstein-Probe positiv ausfällt. An 100% fehlen 15,9—16,1%. Das Verhältnis C : H : Hg ist 20,5 : 18,4 : 1 oder 16 : 14,2 : 0,78.

α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid.

8 g Magnesium werden, wie bei der Darstellung des Styryl-β-mercurids beschrieben, mit Jod und Brombenzol angeätzt. Hier wird die aetherische Brombenzollösung ersetzt durch eine solche von 10 g Diphenylviny-β-bromid in 30 ccm Aether. Es wird kurze Zeit im Sieden gehalten, damit die Reaktion wieder einsetzt. Hierauf gibt man noch weitere 70 g α,α-Diphenyl-vinyl-β-bromid zu (in etwa 150 ccm absolutem Aether). Die an sich träge Reaktion muß durch Erwärmen in Gang gehalten werden. Gegen Schluß wird noch 4—5 Stunden unter Rückfluß gekocht und die Lösung unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß, am besten im Stickstoffstrom, vom unverbrauchten Magnesium abgegossen oder abfiltriert und unter guter Kühlung allmählich mit einer Aufschlämmung von 70 g Mer-

curibromid in 250 ccm Aether in kleinen Anteilen versetzt.[26]) Die Menge Mercuribromid ist auf eine 70%ige Ausbeute an Diphenyl-vinylmagnesiumbromid berechnet. Das Magnesium muß unbedingt restlos entfernt werden, da sonst die Ausbeute wesentlich kleiner wird. Das Magnesium reduziert nämlich das Mercuribromid unter Bildung von Quecksilber und Magnesiumbromid. Nach der Zugabe des Mercuribromids erhitzt man noch drei bis vier Stunden unter Rückfluß und zersetzt nach dem Erkalten mit Eis. Das Reaktionsprodukt wird offen stehen gelassen, bis der Aether verdampft ist. Der ausgefallene, durch Magnesiumhydroxyd verunreinigte Niederschlag wird getrocknet und mehrmals mit Acetonitril ausgezogen. Nach dem Eindampfen der vereinigten Auszüge erscheint das Reaktionsprodukt in schönen, schwach gelblich gefärbten Kristallen, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform bei 157 bis 158° C schmelzen. Ausbeute: 52 g reines α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid.

Trennt man den Aether nach dem Zersetzen mit Eis von der Reaktionsmasse, so kann aus der aetherischen Lösung nur Magnesiumbromid isoliert werden.

Die Substanz ist leicht löslich in Acetonitril, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Conc. Schwefesäure löst dieselbe mit gelber Farbe.

Analysenergebnisse (Mikroanalysen ausgeführt durch die I. G. Farben, Leverkusen):

Berechnet für: C_{14} H_{11} Hg Br:

C	H	Hg	Br
36,6 %;	2,4 %;	43,3 %;	17,4 %.

Gefunden:

37,05%;	2,6 %;	43,0 %;	17,45%[27])
37,17%;	2,85%;	43,0 %.	

26) Die Ausbeute läßt sich noch verbessern, wenn man das Mercuribromid nach Houben-Weyl mittels eines aufgesetzten Soxhlets in die Grignardlösung extrahiert.

27) 0,2631 g Subst. 0,1079 g AgBr (nach Carius).

α,α-Di-p-Anisyl-β-bromid und Magnesium.

In 6 Versuchen gelang es nur einmal, die Reaktion in Gang zu bringen, trotz aller energischer Aktivierung des Magnesiums zur Einleitung der Reaktion. Aber wie Hurd und Webb[28]) an noch weniger stark positivierten ähnlichen Verbindungen zeigten, tritt die Grignardverbindung, wenn die Reaktion überhaupt einsetzt, in äußerst untergeordneter Menge auf, sodaß es nicht verwunderlich scheint, daß kein Produkt gefaßt werden konnte.

Stärker positivierte Vinylbromide und Magnesium.

Bei den noch stärker positivierten Vinylbromiden: α,α-Dimethylaminodiphenylvinyl-β-bromid und Tetramethyl-diamino-diphenyl-vinyl-β-bromid war mit Magnesium überhaupt keine Reaktion mehr zu erzwingen. Diese sind schon so stark positiviert, daß sie nicht einmal mehr mit Natrium bei der Siedetemperatur des Aethers nach Fittig-Würtz reagieren.

α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid und Brom.

Eine Lösung von 5 g (etwas mehr als 1/100 Mol) α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid in etwa 30 ccm Chloroform wurde unter stetigem Umschütteln solange tropfenweise mit einer Lösung von 4 ccm Brom in 100 ccm Chloroform versetzt, bis die Braunfärbung des Broms gerade bestehen blieb. Hierzu waren 15 ccm der angegebenen Lösung erforderlich, was einer Bromaddition von 1,92 g entspricht, d. h. 1 Mol α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid addiert 2 Atome Brom. Der ausgefallene kristalline Körper wurde abgesaugt und mit Chloroform und Aether gewaschen. Schmelzpunkt: 233° C. Die Substanz wurde aus siedendem Eisessig umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 235° C stieg. Schöne nadelförmige, farblose Kristalle, die in Alkohol, Wasser, Eisessig und Aether löslich sind. Unlöslich sind sie in Benzol, Chloroform und conc. Schwefelsäure.

Es zeigte sich aber, daß der gefaßte Körper nichts anderes als Mercuribromid war. Kristallform, Löslichkeiten, Schmelzpunkt

28) Hund und Webb, Am. Chem. Soc. 49, 546.

stimmen mit den Konstanten des reinen Mercuribromids überein. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression, und schließlich dürfte die Quecksilberbestimmung die letzten Zweifel beseitigen:

0,2255 g Subst. 0,1459 g HgS.

Berechnet: 55,79% Hg;
Gefunden: 55,66% Hg.

Das nach dem Absaugen des kristallinen Körpers abgefallene Filtrat wurde eingedampft und einer Vakuumdestillation unterworfen. Doch nachdem alles Chloroform abdestilliert war, fiel noch eine beträchtliche Menge Mercuribromid aus, das die Destillation erheblich störte. Bei 150° C schließlich trat eine spontane Zersetzung ein unter Schwarzfärbung und Verkohlung der Substanz.

Bei einem neuen gleichen Ansatz wurde das entsprechende Filtrat mit Wasser überschichtet und zur Entfernung des Quecksilbers etwa eine Stunde lang unter gutem Umschütteln Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurde vom gebildeten Mercurisulfid abgesaugt und in das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs eine halbe Stunde lang CO_2 eingeleitet. Nach dem Abtrennen vom Wasser wurde das Chloroform abgedampft und der Rückstand der Kristallisation belassen. Als aber nach drei Tagen noch keinerlei Kristallisation eingesetzt hatte, wurde mit einem mikroskopisch kleinen Kristall von α,α-Diphenyl-vinyl-β-bromid angeimpft, worauf innerhalb von wenigen Stunden der ganze Rückstand erstarrt war.

Das Produkt erwies sich als identisch mit α,αDiphenyl-vinyl-β-bromid; es stimmte mit diesem in sämtlichen Eigenschaften, wie Löslichkeiten, Schmelzpunkt etc. überein. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid und Jod.

Eine Lösung von 4,7 g (etwa 1/100 Mol) α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid in etwa 30 ccm Chloroform (heiß gelöst und erkalten lassen) wurde unter dauerndem Umschütteln solange tropfenweise mit einer Lösung von Jod in Chloroform versetzt, bis die Violettfärbung des Jod bestehen blieb. Sofort fiel ein schwach gelb gefärbter, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Absaugen mit

Chloroform gewaschen wurde. Schmelzpunkt (roh) 215° C. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Eisessig betrug der Schmelzpunkt 219° C. Es liegt analog ein Mercuri-bromid-jodid, oder ein Additionsverbindung von Mercuribromid, Mercurijodid vor. Eine Probe wurde in Eisessig gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit Chloroform unterschichtet. Hierauf wurde allmählich tropfenweise mit Chlorwasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Das Chloroform färbte sich violett und nach weiterem Zusatz von Chlorwasser schwand diese Violettfärbung, um die gelbbraune Farbe des Broms erkennen zu lassen.

Die Substanz — schöne schwachgelbe Blättchen — ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol; unlöslich in Wasser, Benzol und Aether.

Analyse:

Berechnet für $Hg\begin{matrix}J\\Br\end{matrix}$: 49,23% Hg;

Gefunden: 48,90% Hg.

Das vom ausgefallenen Mercuribromidjodid abgesaugte Filtrat wurde mit Wasser überschüttet und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, um noch gelöstes Quecksilber auszufällen. Nach dem Absaugen des Niederschlags wurde das Chloroform vom Wasser im Scheidetrichter getrennt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur im Vakuum abgedampft. Schon bald nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus sehr wenig Aether unter Zusatz von etwas Alkohol war das Produkt rein und schmolz bei 43° C. Da es isomorph ist mit α,α-Diphenyl-vinyl-β-bromid, zeigt der Mischschmelzpunkt keine wesentliche Depression. Die Anwesenheit von Jod und die Abwesenheit von Brom lassen sich durch die üblichen Reagentien (Erhitzen mit conc. Schwefelsäure; Probe mit Chloroform und Chlorwasser; Versetzen der Substanz in Eisessig mit Silbernitrat) einwandfrei feststellen.

Die Substanz — farblose, prismatische Nadeln — ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser. In conc. Schwefelsäure intensiv

orangefarben löslich. (Das entsprechende Bromid zeigt nur grünstichig-gelbe Halochromie.)

Analysenergebnisse (Mikroanalysen ausgeführt durch d. I. G. Farben, Leverkusen):

Berechnet für: $C_{14}H_{11}J$:

	C	H	J
	54,9 %;	3,62%;	41,45%.
Gefunden:	54,75%;	3,7 %;	40,3%.
	54,8 %;	3,95%.	

α,α-Diphenylvinyl-β-mercuribromid und Eisessig.

Etwa 1 g α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Daraufhin wurde der Eisessig bis auf etwa 3 ccm abdestilliert und der Rückstand der Kristallisation belassen. Am anderen Tage hatten sich kleine unregelmäßige Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und dann mit Eisessig, Alkohol und Aether gewaschen wurden. Nach dem Trocknen bei 120° C im Vakuum: Schmelzpunkt: 203° C. Die Substanz erwies sich als Mercuriacetat-Bromid bzw. als eine Additionsverbindung von Mercuribromid und Mercuriacetat.

Analyse:

0,0972 g Subst. 0,0677 g HgS.

Berechnet: 59,08% Hg;

Gefunden: 60,05% Hg.

Das Filtrat hinterließ nach dem Eindampfen ein farbloses Öl, das die Halochromie des Diphenylaethylens zeigte und auch sonst in seinen Eigenschaften mit diesem übereinstimmte.

α,α-Diphenylvinyl-β-mercuribromid und Schwefelwasserstoff.

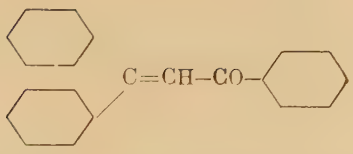
Etwa 2—2,5 g α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid wurden in etwa 70—80 ccm Benzol gelöst und in die Lösung drei Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dieser Zeit war das Benzol lediglich durch einen dicken gelben kolloidalen Niederschlag von Schwefel getrübt. Es hatte sich kein Quecksilbersulfid abgeschieden. Erst nach dem Unterschichten der benzolischen Lösung mit etwa

20 ccm Wasser und weiterem etwa halbstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff schied sich ein schwarzer Niederschlag von Mercurisulfid ab. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und die benzolische Schicht abgetrennt. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterblieb ein nichtkristallisierendes Öl, das im Vakuum fraktioniert und als α,α-Diphenylaethylen erkannt wurde: Siedepunkt: 160—165° C /22 mm. Nach dreitägigem Stehen hatten sich in dem Diphenylaethylen schwach gelbliche lange prismatische Kristalle abgeschieden, die aber nichts anderes als bei der Destillation mit übergegangener Schwefel waren.

α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid und Benzoylchlorid.

4,6 g ($^1/_{100}$ Mol) α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid wurden in 40 ccm über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 7,0 g (fünffacher Überschuß) Benzoylchlorid versetzt und zehn Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich einige schwach grau gefärbte Kristalle von Mercurichlorid, bzw. Mercuribromid abgeschieden. Nach dem Filtrieren wurde das Benzol weitgehend abgedampft und der Rückstand mit einer ammoniakalischen Sodalösung erwärmt. Die Benzoesäure, die sich durch Verseifung des überschüssigen Benzoylchlorids gebildet hatte, löste sich vollkommen und konnte aus dem Filtrat durch Säurezusatz wiedererhalten werden. Der Rückstand bestand aus gelbem Mercurioxyd. Im Filtrat wurde die benzolische Schicht abgetrennt, eindampft und mit dem gleichen Volumen Petroläether versetzt (Fraktion von 27—52° C). Es resultierten farblose Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren in der beschriebenen Weise bei 122—123° C schmolzen. Die Substanz ist quecksilber- und halogenfrei und nicht identisch mit Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121—122° C, denn sie zeigt eine intensiv grünstichiggelbe Halochromie, ist unlöslich in heißem Wasser, Ammoniak und Soda. Der Mischschmelzpunkt (76° C) zeigt eine Depression von 47° C. Sie ist ferner nicht identisch mit dem erwarteten, von W. Dilthey und E. Last[29]) dargestellten β-Phenyl-chalkon:

29) W. Dilthey und E. Last, J. pr. 94, Seite 50 (1916).



vom Schmelzpunkt: 89° C.

Die Analysen (ausgeführt d. d. I. G. Farben, Leverkusen) ergaben:

C	H
60,65%;	4,8 %;
60,9 %;	5,1 %;
61,78%;	4,80%.[29a])

An 100% fehlen etwa 34%. Die Substanz ist frei von Halogen und Quecksilber.

Aus diesen Werten berechnet sich das Verhältnis: C : H : O = 14 : 13,2—14 : 5,9—6,0.

α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid und Benzaldehyd

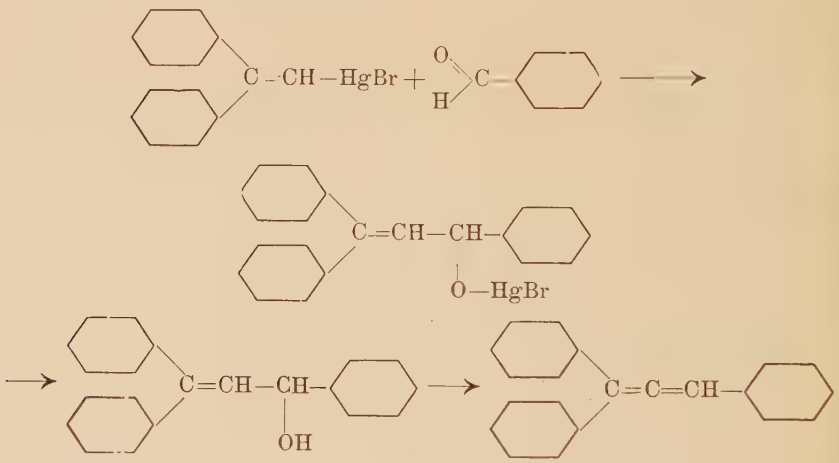
4,6 g (1/100 Mol) α,α-Diphenyl-viny-β-mercuribromid wurden in ca. 40 ccm Benzol gelöst, mit 2,1 g Benzaldehyd (doppelte Menge) versetzt und 15 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten in 50 ccm Wasser gegossen und diese Lösung unter stetem Umschütteln mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das ausgefällene Mercurisulfid wurde abgesaugt, die benzolische Schicht abgetrennt und das Lösungsmittel verdampft. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der nicht kristallin, nicht einmal fest zu erhalten war. Deshalb wurde mit diesem Öl eine Vakuumdestillation durchgeführt. Die Hauptmenge ging bei 160—165° C / 21 mm über und erwies sich als Diphenylaethylen.

Zur Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde derselbe Ansatz in 40 ccm Xylol durchgeführt. Nach 20-stündigem Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen, gleichzeitig destillierte der Benzaldehyd mit ab. Der Rückstand er-

29a) 30,32 mg E: 68,68 mg CO_2; 13,00 mg H_2O.

starrte beim Erkalten. Er wurde aus Chloroform umkristallisiert und war identisch mit α,α-Diphenyl-vinyl-β-mercuribromid.

Die erwartete Reaktion:



hatte nicht eingesetzt.

Die Verwendung von Lithium, statt Magnesium.

β-Bromstyrol und Lithium.

18 g (1/10 Mol) β-Bromstyrol wurden in etwa 30 ccm Aether mit 0,7 g (1/10 Mol) kleinen Lithiumstückchen versetzt. Nach kurzem gelindem Erwärmen setzte eine stürmische Reaktion ein, die, besonders im Anfang, eine ziemlich intensive Eiskühlung erforderlich machte. Um Überhitzungen an der Oberfläche zu vermeiden — Lithium schwimmt in Aether — mußte dauernd kräftig durchgeschüttelt werden. Die Lösung wurde bald gelblich und hatte nach einigen Stunden eine intensiv orangerote Färbung angenommen. Gegen Schluß, als die Reaktion wesentlich langsamer verlief, mußte durch Wärmezufuhr auf der Siedetemperatur des Aethers gehalten werden. Das Lithium hatte sich nur zu einem geringen Teil gelöst; die Reaktion verläuft also nicht quantitativ. Nach Entfernen des überschüssigen Lithiums wurde portionsweise mit 36 g Mercuribromid versetzt. Auch hierbei mußte intensiv gekühlt werden. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß wurde die Reaktionsmasse in Eis gegossen und das ausgefallene Lithiumhydroxyd mit Ammoniumchlorid in Lösung gebracht. Der Rückstand war ein schwach gelbliches Öl, das in Eis-Kochsalz-Mischung keinerlei Kristallisationstendenz zeigte. Die anschließende Vakuumdestillation lieferte in der Hauptmenge unverändertes Bromstyrol zurück. Die eigentliche Hauptfraktion ging gänzlich inkonstant von etwa 170— über 300° C bei 17 mm über. Es ist nicht gelungen, durch nochmaliges Fraktionieren ein einheitliches Produkt zu erhalten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um unter dem Einfluß des Lithiums polymerisierte Produkte.

α,α-Diphenyl-vinyl-β-bromid und Lithium.

13 g (1/20 Mol) α,αDiphenyl-vinyl-β-bromid in 50 ccm Aether wurde mit 0,3 g (1/20 Mol) Lithium wie oben beschrieben zur Reaktion gebracht. Zum Unterschied färbte sich die Lösung hier intensiv braunrot. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde aus der aetherischen Lösung der Überschuß an Mercuribromid mit viel Nitromethan aus-

gefällt (die Fällung ist nicht quantitativ) und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels der Vakuumdestillation unterworfen:

Bis 180° C / 15 mm:

Hellfarbenes Destillat, das größtenteils aus unterändertem α,α-Diphenyl-vinyl-bromid bestand.

Bis 235° C / 15mm:

Grünliche, stark viskose Lösung.

Bis 360° C / 15 mm:

Klebriges, braunes Harz, das nach einigen Tagen vollkommen fest wurde.

Über 360° C / 15 mm: (Rückstand):

Dunkelbraunes bis schwarzes sprödes Harz.

Außer in der ersten Fraktion konnte nirgends ein Produkt identifiziert werden.

Lebenslauf.

Am 5. September 1913 wurde ich, Stefan Kraemer, röm.-kath. Konfession, als Sohn des Geschäftsführers der Allgemeinen Ortskrankenkasse für den Kreis Bitburg Vinc. Peter Kraemer und seiner Gattin Anna Maria, geb. Pint, in Bitburg (Eifel) geboren.

Von 1922 bis 1928 besuchte ich die Höhere Landwirtschaftsschule zu Bitburg und trat dann in das inzwischen neugegründete Reform-Real-Gymnasium über, wo ich Ostern 1932 das Zeugnis der Reife erhielt. Seit der Zeit studierte ich in Bonn Chemie. Im Wintersemester 1934 bestand ich das erste und Ende Wintersemester 1935/36 das zweite Verbandsexamen. Anschließend begann ich die vorliegende Dissertation, die ich Anfang des Wintersemesters 1937/38 beendete. Im Sommersemester 1937 war ich Hilfsassistent im chemischen Praktikum für Mediziner.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1937.